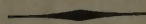




YALE UNIVERSITY
LIBRARY



STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

119. BAND

Mit 252 Textfiguren



SPRINGER-VERLAG, BERLIN

1942

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

1

Z 37

J. 119

Inhalt des 119. Bandes.

1. und 2. Heft.

(Abgeschlossen am 31. März 1942)

	Seite
H. Hintenberger , Über die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1941)	1
I. N. Stranski , Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst. Mit 6 Abbil- dungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1941)	22
G. Hoffmann , Über den Nachweis von Kernzertrümmerungen der kos- mischen Strahlung mit der Ionisationskammer. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1941)	35
Frank Kerkhof , Eine Gegentaktschaltung für Gleichspannungsverstärkung. (Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1941)	43
Kurt Artmann , Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil III: Übergang zu kontinuierlichem Potentialverlauf. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941)	49
P. Urban , Über die Streuung von schnellen Elektronen an Kernen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Dezember 1941)	67
A. Güntherschulze , Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung. II. Die Bestimmung des Randfaktors. III. Die unvollständige Be- deckung der Kathode der anomalen Glimmentladung. IV. Die Aus- breitung der primär verdampften Teilchen. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1941)	79

	Seite
A. March, Raum, Zeit und Naturgesetze. (Eingegangen am 22. Dezember 1941)	100
K. F. Novobatzky, Lichtbeugung an schwarzen Schirmen. (Eingegangen am 2. Januar 1942)	102
Th. Neugebauer, Über die Lichtzerstreuung und die Kerr-Konstante von kugelsymmetrischen Molekülen. (Eingegangen am 3. Januar 1942) .	114
J. Fuchs, Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter. (Eingegangen am 5. Januar 1942)	136

3. und 4. Heft.

(Abgeschlossen am 9. Juli 1942.)

Kurt Artmann, Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil IV. Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Teilchen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Oktober 1941)	137
H. Boersch, Berechnung von Debye-Scherrer-Diagrammen kleinster Kristalle nach der Gasinterferenzmethode. Mit 3 Textabbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1942)	154
Wilhelm H. Westphal, Zur Definition der magnetischen Größen. (Eingegangen am 9. Februar 1942)	164
P. Schulz, Zur kontinuierlichen Strahlung der Quecksilber-Hochdrucksäule. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.) (Eingegangen am 17. Februar 1942)	167
Kanetaka Ariyama, Zur Theorie der Supraleitung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	174
Yoshio Fujioka, Molekülspektren des D ₂ -Wasserstoffs im ultravioletten Gebiet und Isotopeneffekt des D ₂ -Normalzustandes. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	182
Seishi Kikuchi, Yuzuru Watase und Junkichi Itoh, Über die Winkelabhängigkeit der zwei γ -Quanten, die von einem Atomkern kaskadenweise ausgestrahlt werden. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	185
San-ichiro Mizushima und Yonezo Morino, Über die innermolekulare Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	188
Y. Nishina, K. Kimura, T. Yasaki und M. Ikawa, Einige Spaltprodukte aus der Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	195
H. Yukawa, Bemerkungen über die Natur des Mesotrons. (Eingegangen am 9. Januar 1942)	201

	Seite
W. Finkelnburg und H. Schluge , Die spektrale Energieverteilung der Strahlung der Hochstromkohlebögen. (Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. VI.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1942)	206
Arnulf Hoffmann , Die Bestimmung der Lebensdauer metastabiler Anregungszustände des Neons aus Reststrommessungen in Glimmentladungen. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1942)	223
W. Weizel, R. Rompe und P. Schulz , Zur Theorie der nichtstationären Entladungen. II. Die Lichtemission eines modulierten Hochdruckbogens. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1942) . .	237
Yngve Björnsthål , Thermische Effekte bei Strömungsdoppelbrechung. (Über die obere Grenze der maximal meßbaren Strömungsdoppelbrechung.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1942)	245

5. und 6. Heft.

(Abgeschlossen am 31. Juli 1942.)

H. Hendus , Die Struktur des explosiven Antimons und des glasigen Selens. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1942) . . .	265
R. Suhrmann und H. Schnackenberg , Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1942)	287
Paul Gombás , Zur Berechnung von Atomtermen. (Eingegangen am 19. März 1942)	318
K.-H. Hellwege , Zur Ausmessung atomarer Strahlungsfelder in Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1942)	325
W. Maurer und W. Ramm , Untersuchung über das „19-Minuten“-Isotop von Molybdän und das daraus entstehende Isotop von Element 43. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1942)	334
M. von Ardenne, E. Schiebold und F. Günther , Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. (Arbeitsweise und Ergebnisse.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. und 20. März 1942)	352
W. Weizel und R. Rompe , Zur Brennfleckbildung beim Lichtbogen. (Eingegangen am 27. März 1942)	366
H. Seemann , Die Regelflächen der Raumgitterinterferenzen und ihre wichtigsten ebenen Schnitten als Einkristalldiagrammkurven. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1942)	374

7. und 8. Heft.

(Abgeschlossen am 8. September 1942.)

H. Hinderer , Experimentelle Untersuchungen über das Auflösungsvermögen von Leuchtschirmen. (Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1942)	307
G. Richter , Zur Geschwindigkeitsverteilung der Feldelektronen. (Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1942)	406
J. Dosse und H. O. Müller , Zum Auflösungsvermögen der Emissionsmikroskope. (Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1942)	415
Georg Wendt , Fehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels durch einfachsymmetrische Ablenkorgane. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1942)	423
Michael Schön , Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. April 1942)	463
F. Möglic und R. Rompe , Über den Einfluß der Wärmedehnung auf das Absorptionsspektrum von Isolatoren. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.) (Eingegangen am 18. April 1942)	472
R. Seeliger , Zur Theorie der Kathodenzerstäubung. (Eingegangen am 20. April 1942)	482
W. Bothe , Die Diffusion von einer Punktquelle aus. (Nachtrag zu der Arbeit „Einige Diffusionsprobleme“.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1942)	493
Bodo v. Borries , Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. III. Mitteilung: Eignung und Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen. (Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1942)	498
Nobutsugu Koyenuma , Über die Verdoppelung des Zellkerns bzw. Gens und die gesamte Genzahl im Kern bzw. Chromosom. (Eingegangen am 5. November 1941)	522
W. Finkelnburg und H. Schluge , Berichtigung zu der Arbeit: Die spektrale Energieverteilung der Strahlung der Hochstromkohlebögen. (Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. VI.) Mit 2 Abbildungen	527

9. und 10. Heft.

(Abgeschlossen am 25. September 1942.)

Kurt Artmann , Zur Theorie der anomalen Reflexion von optischen Strichgittern. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1942) . . .	529
W. Bothe und W. Gentner , Die Energiegrenze der Spaltungsneutronen aus Uran. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1942) . .	568
Ernst Mohr , Bemerkungen zu der Arbeit von E. Fues: „Gibt es Wirbelreibung?“ Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1942) . .	575
Th. Neugebauer , Der absolute Diamagnetismus der Supraleiter. (Eingegangen am 22. Mai 1942)	581
H. Fetz , Über die Kathodenzerstäubung bei schiefem Aufprall der Ionen. (Mitteilungen aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1942)	590
W. Maurer und W. Ramm , Künstlich radioaktive Isotope bei Blei und seinen Nachbar-elementen unter Verwendung von Uran- und Thorblei. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1942)	602
Ernst Reichenbächer , Die Erzeugung des Schwerefeldes. (Eingegangen am 8. April 1942)	630

11. und 12. Heft.

(Abgeschlossen am 30. Oktober 1942.)

Richard Iskraut , Bemerkungen zum Energie-Impuls-Tensor der Feldtheorien der Materie. (Eingegangen am 18. Mai 1942)	659
F. J. Havlíček , Zum Verhalten des spezifischen Volumens von Gasen und Flüssigkeiten Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1942)	677
A. Güntherschulze und W. Tollmien , „Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung.“ V. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1942)	685
Willibald Jentschke und Friedrich Prankl , Energien und Massen der Urankernbruchstücke bei Bestrahlung mit vorwiegend thermischen Neutronen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1942) .	696
Gy. Péter , Berechnung der Energie des (4 S, 5 S)-Triplett-S-Zustandes des Ca-Atoms. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juni 1942) . . .	713
Autorenregister	717

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Über die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids.

Von **H. Hintenberger** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. November 1941.)

Es wurden die Leitfähigkeit, ihre Temperaturabhängigkeit, die Thermokraft und die Hall-Konstante von PbS in Abhängigkeit von den Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht. Sowohl durch Pb- als auch durch S-Überschuß wurde eine Leitfähigkeitssteigerung erzielt. Die Vorzeichen von Hall-Konstante und Thermokraft sprechen bei Pb-Überschuß für Überschuß-, bei S-Überschuß für Defekthalbleitung. Die Versuchsproben wurden durch Verdampfen im Vakuum hergestellt und im Vakuum gemessen, ohne jemals mit Luft oder einer anderen unerwünschten Atmosphäre in Berührung zu kommen.

4. Einleitung.

1. *Allgemeines über elektronische Halbleiter*¹⁾. Elektronische Halbleiter sind in der Regel Substanzen mit Ionengittern, die bei genauer stöchiometrischer Zusammensetzung nur sehr schlecht leiten oder überhaupt isolieren, die aber durch einen kleinen Überschuß einer ihrer Komponenten eine elektronische Leitfähigkeit erhalten. Die Leitfähigkeit der reinen Substanz nennt man Gitter- oder Eigenleitfähigkeit, die durch die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung hervorgerufene Leitfähigkeit nennt man Störleitung. Wird die Störleitung durch Überwiegen der positiven Komponente hervorgerufen, also durch reduzierende Behandlung erzeugt, so spricht man von Überschuß- oder Reduktionshalbleitung, wird sie durch Überwiegen der negativen Komponente hervorgerufen, also durch oxydierende Behandlung, so spricht man von Defekt- oder Oxydationshalbleitung. Metallverbindungen der höheren Wertigkeitsstufen sind in der Regel Überschußhalbleiter, Verbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen Defekthalbleiter. Kommt das Metallion in einer mittleren Wertigkeitsstufe vor, von der es sowohl zu einer höheren als auch zu einer niedrigeren Wertigkeit übergehen kann, so tritt amphotere Halbleitung auf, d. h. die Verbindung kann je nach der Vorbehandlung sowohl Überschuß- als auch Defekthalbleiter werden.

¹⁾ B. Gudden, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **13**, 223, 1934; A. Smekal, *Phys. in regelm. Ber.* **4**, 173, 1936.

Die Elektronen des Halbleiters sind energetisch in Bändern angeordnet, die durch verbotene Energiegebiete voneinander getrennt sind. Jedes Energieband besteht aus verschiedenen Energieniveaus und für die Elektronen gilt das Pauli-Prinzip. Die Elektronen eines voll besetzten Energiebandes können dann keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit liefern, da die Leitungselektronen Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen müßten, dazu aber keine Energieniveaus frei sind. Erst wenn durch die Temperaturbewegung aus dem obersten besetzten Energieband (G -Band in Fig. 1) Elektronen in das nächst höher liegende freie Band (F -Band)

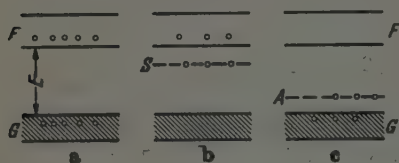


Fig. 1. Eindimensionales Ternschema verschiedener Halbleitertypen.

a) bei Gitterleitfähigkeit, b) bei Störüberschußleitung durch Metallzusatz, c) bei Stördefektleitung durch Metalloidszusatz.

Als Ordinate ist die Energie der Elektronen, als Abzisse eine Längenkoordinate des Halbleiters aufgetragen.

gehoben werden, entsteht eine mit wachsender Temperatur steigende Eigenleitfähigkeit. Es können sich dann erstens die ins F -Band gehobenen Elektronen bewegen und zweitens entsteht infolge der leer gewordenen Plätze im G -Band ebenfalls die Möglichkeit zu einer Energieaufnahme aus dem elektrischen Feld und damit eine Leitfähigkeit.

Da der Abstand E der beiden Energiebänder bei den meisten Substanzen groß ist gegen kT , ist die Eigenleitfähigkeit in der Regel nur sehr klein.

Bei Substanzen mit Überschußhalbleitung sind zwischen F - und G -Band Elektronenniveaus (S in Fig. 1 b) vorhanden, die von überschüssigen Metallatomen herrühren und die durch Wärmebewegung Elektronen ins F -Band abgeben können.

Bei Defekthalbleitern sind zwischen den Energiebändern Niveaus (A in Fig. 1 c) vorhanden, die Elektronen aufnehmen können und dadurch freie Plätze im G -Band schaffen, die ebenfalls zu einer Leitfähigkeit führen.

Während sich nun Elektronen, die ins F -Band gehoben wurden, sehr annähernd wie freie Elektronen verhalten, zeigt die Theorie der Leitfähigkeit, daß die im G -Band zurückgebliebenen Elektronen mit ihrer durch das Pauliprinzip gehemmten Bewegungsmöglichkeit sich so verhalten, als ob soviel freie positive Teilchen vorhanden wären, als negative Elektronen aus dem vollen Band herausgenommen wurden. Hall-Effekt und Thermokraft haben daher bei Defekthalbleitern ein anderes Vorzeichen als bei Überschußhalbleitern und ihre Kenntnis gibt wesentliche Aufschlüsse über den Leitungsmechanismus einer Substanz.

2. *Stand der Arbeiten über die Halbleitereigenschaften des Bleisulfids.* PbS gilt als reiner Elektronenleiter¹⁾. Nach den vorliegenden Untersuchungen läßt es sich aber nicht recht in das angegebene Schema der elektronischen Leitfähigkeit einfügen. Es liegen sowohl Untersuchungen an natürlichem als auch an synthetischem Material vor²⁾. Die angegebenen Leitfähigkeitswerte schwanken zwischen $5 \cdot 10^{-1}$ und $5 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Frey³⁾ glaubt, für den spezifischen Widerstand künstlicher Kristallite aus reinstem PbS den Ausdruck

$$\rho = 2,58 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + 8,95 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot t^2)$$

angeben zu können. Die Leitfähigkeit sinkt in der Tat nach den meisten Angaben mit zunehmender Temperatur, doch wurde auch steigende Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet⁴⁾. An gepreßten Pulvern wurden noch wesentlich kleinere Leitfähigkeiten beobachtet, doch können dafür Übergangswiderstände zwischen den Pulverkörnern verantwortlich sein⁵⁾.

Hall-Effekt-Messungen ergaben von Probe zu Probe verschiedene, zum Teil sehr hohe positive und negative Werte. Auch bei der Thermokraft wurden beide Vorzeichen beobachtet. Die große Streuung der Ergebnisse wurde durch Verunreinigungen, in einigen Fällen durch verschiedenen Bleiüberschuß zu erklären versucht.

Erst kürzlich ist erstmalig der Einfluß einer stöchiometrischen Unschärfe auf die Halbleitereigenschaften des PbS genauer untersucht worden⁶⁾. L. Eisenmann konnte zeigen, daß die Leitfähigkeit von großkristallinen Schmelzkörpern aus PbS durch Wärmebehandlung im Vakuum oder in Schwefeldampf weitgehend verändert werden kann. Durch Vakuumbehandlung konnte sie bis $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gesteigert, durch Schwefelbehandlung bis $10^1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verringert werden. Vakuumbehandlung brachte ein Vorzeichen für Hall-Effekt und Thermokraft, das einer Überschußleitung, Schwefelbehandlung ein Vorzeichen, das einer Defekthalbleitung entsprach. Über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurden von Eisenmann keine Angaben gemacht.

Nun lagen eigene Messungen über Leitfähigkeit und Thermokraft von verschieden behandelten PbS-Schichten vor. Danach zeigten die un-

¹⁾ G. Tubandt u. H. Reinhold, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **160**, 225, 1927; G. Tubandt u. M. Haedicke, ebenda S. 297. — ²⁾ Ausführliche Literaturangaben siehe L. Eisenmann, Ann. d. Phys. V, **36**, 121, 1940. — ³⁾ G. S. Frey, ZS. f. Elektrochem. **36**, 511, 1930. — ⁴⁾ W. Meissner, H. Franz u. H. Westerhof, Ann. d. Phys. V, **17**, 593, 1933. — ⁵⁾ Z. B. P. Fischer, ZS. f. Elektrochem. **33**, 571, 1927. — ⁶⁾ L. Eisenmann, Ann. d. Phys. V, **36**, 121, 1940.

behandelten Schichten nur eine sehr kleine Leitfähigkeit. Sowohl Schwefel- als auch Vakuumbehandlung führte zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, ganz im Gegensatz zu den Eisenmannschen Messungen, wonach Schwefelbehandlung die Leitfähigkeit herabsetzt. Das Vorzeichen der Thermokraft sprach bei Vakuumbehandlung für Überschuß, bei Schwefelbehandlung für Defekthalbleitung. Nach dem Erscheinen der Eisenmannschen Arbeit wurden diese Versuche nochmals wiederholt und das Ergebnis kurz mitgeteilt¹⁾.

Inzwischen wurde von W. Schottky darauf hingewiesen²⁾, daß sich die Eisenmannschen Messungen am einfachsten deuten lassen, wenn man dem reinen PbS eine viel kleinere Leitfähigkeit zuschreibt, als sie von Eisenmann gemessen wurde, mit wachsendem Schwefelüberschuß eine steigende Defektleitung, mit wachsendem Pb-Überschuß eine steigende Überschußhalbleitung annimmt. Die hohe Leitfähigkeit des reinen PbS und der verkehrte Gang der Leitfähigkeit mit zunehmendem Schwefelgehalt bei der defektleitenden Substanz sollte durch überschwefelte und überbleite Schichten in den Eisenmannschen Proben erklärt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die bereits kurz mitgeteilten Versuchsergebnisse, durch Hall-Effekt-Messungen und Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erweitert, ausführlich beschrieben.

B. Versuchsmethoden.

3. Zur Untersuchung wurden PbS-Schichten von einigen μ Dicke verwendet, die durch Verdampfen von gepreßtem PbS-Pulver aus einer Platinwendel im Hochvakuum erzeugt wurden. Die Schichten wurden auf die Innenwand eines Glasgefäßes aufgedampft, das vor dem Versuch im Hochvakuum bei 450° C ausgeheizt wurde. Fettschliffe und Kittstellen wurden vermieden.

Als Ausgangsmaterial diente in der Regel das Präparat 0748 (PbS rein) von Schering, das aber erst durch das Ausheizen und Sublimieren im Vakuum die entscheidende Reinigung erfuhr³⁾. Die Platinwendel wurde nie völlig leer gedampft, um schwer verdampfende Verunreinigungen und die durch das Glühen im Vakuum an Blei angereicherte Substanz in der Wendel zurückzuhalten. -

¹⁾ H. Hintenberger, Naturwiss. 29, 79, 1941. — ²⁾ W. Schottky, Schweizer Arch. 1941, H. 1, S. 6, Anm. 9; ferner Diskussionsbemerkungen im Berliner Univ.-Kolloq. vom 15. November 1940. — ³⁾ Vgl. R. Schenk u. A. Albers, ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. 105, 164, 1919.

Die *Schichtdicke* wurde nach dem Versuch durch Wägung bestimmt, und zwar sowohl durch Bestimmung des Gewichtsverlustes des PbS -Körpers in der Wendel, als auch durch Wägung der Glasunterlage im bedampften und unbedampften Zustand. 3 bis 4 μ dicke Schichten blätterten nach längerer Wärmebehandlung ab und konnten direkt gewogen werden.

Das *Versuchsgefäß* trug mehrere Schlagventile V mit Abziehstellen Z (Fig. 2), so daß es jederzeit evakuiert von der Pumpe abgezogen oder wieder neu angesetzt werden konnte, ohne daß Luft eingelassen werden mußte.

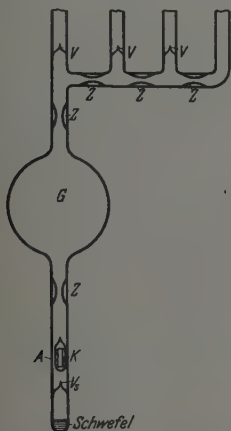


Fig. 2. Versuchsgefäß G zur Herstellung und Untersuchung der Proben im Vakuum.

Z Abschmelzstelle zum Abziehen der Versuchsgefäße von der Pumpe. V Schlagventile zum Ansetzen des Versuchsgefäßes an die Pumpe. V_s Schlagventil zum Schwefelgefäß. K magnetisch beweglicher Schlagkörper. A Ansatz, der zum Ausfrieren des Schwefels gekühlt werden kann.

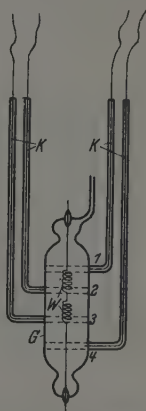


Fig. 3. Versuchsgefäß zur Messung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. G Glasgefäß. 1, 2, 3, 4 ringförmige Glanzgoldelektroden. (1, 4 Stromzuleitungen; 2, 3 Sonden.) W Wendeln zum Verdampfen der Versuchssubstanz.

Die Zuleitungsdrähte sind zum Schutz gegen Kriechströme durch die Temperaturbäder durch Glaskapillaren K hoch isoliert.

Die Gefäße trugen stets einen Ansatz A , der mit mehrfach sublimiertem Schwefel gefüllt war. Durch das Schlagventil V_s konnte die PbS -Schicht mit Schwefelatmosphäre in Verbindung gebracht werden. Als Schlagkörper diente ein Eisenzyylinder K , der in einer Glashülle eingeschmolzen war, um eine Reaktion des Schlagkörpers mit dem Schwefel und dadurch eintretende Verunreinigungen zu vermeiden. Der Schlagkörper konnte von außen magnetisch bewegt werden.

4. Werden die PbS -Schichten an der Pumpe erhitzt, so wird freier Schwefel ausgetrieben, und da PbS im Vakuum bei höheren Temperaturen

zerfällt¹⁾, findet eine Pb-Anreicherung statt. Das gleiche kann im abgeschmolzenen Rohr erreicht werden, wenn der Ansatz *A* (Fig. 2) während des Erwärmens des Versuchsgefäßes durch flüssige Luft gekühlt wird. Die zweite Methode, besonders wenn das Temperaturgefälle möglichst kurz gemacht wird, hat sich besser bewährt, da sich bei der ersten Methode offenbar sehr bald Spuren von Schwefel in den Pumpleitungen ansetzen, die unerwünschte Störungen verursachen und erst durch Auswechseln der Pumpleitungen beseitigt werden können.

Durch Einschlagen des Ventils zum Schwefelgefäß kann man die PbS-Schicht im abgezogenen Rohr zusammen mit Schwefel tempern und dadurch eine *Schwefelanreicherung* in der Schicht erzielen. Es kann so beliebig oft Schwefel eingetempert oder ausgetrieben werden, wenn die Temperatur möglichst nicht über 400° gesteigert wird, da über dieser Temperatur sich bereits Sublimation bemerkbar machen kann. Wenn nicht alle Teile des Glasgefäßes gleichmäßig erwärmt werden und etwa die PbS-Schicht höher erhitzt wird als irgendeine andere Stelle des Versuchsgefäßes, kann es leicht zu Störungen kommen und Schwefel ausgetrieben statt eingetempert werden. Die Versuchsergebnisse werden dann völlig unübersichtlich.

5. Zur Untersuchung der *Leitfähigkeit* und ihrer *Temperaturabhängigkeit* wurden Versuchsgefäße verwendet, wie sie Fig. 3 zeigt. Die Innenwand des Glasrohres *G*, an der die ringförmigen Glanzgoldelektroden 1, 2, 3, 4 aufgebracht sind, trägt die PbS-Schicht. Eingeschmolzene Platindurchführungen besorgen den Kontakt nach außen. 1 und 4 sind die eigentlichen Stromzuführungen, 2 und 3 dienen als Sonden, an denen der Spannungsabfall durch Kompensation oder elektrometrisch gemessen wurde. Das Versuchsgefäß befand sich in einem Kältebad, dessen Temperatur mit einem Pentan-Thermometer bestimmt wurde. Als Bäder wurden flüssige Luft, Pentan oder Alkohol verwendet. Die Pentan- und Alkoholbäder wurden durch eine Kühlschlange aus Kupfer mittels flüssiger Luft gekühlt. An die Platindurchführungen waren Nickeldrähte angeschweißt, die durch Glaskapillaren *K* (Fig. 3) isoliert aus den Bädern herausgeführt wurden. Dadurch wurden Isolationsstörungen durch kondensiertes Wasser und durch eine eventuelle Leitfähigkeit der Badflüssigkeit ausgeschaltet. Die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur konnte auch in den Versuchsgefäßen, die zur Thermokraft- und zu Hall-Effekt-Messungen benutzt wurden, bestimmt werden.

¹⁾ K. Jellinek u. A. Deubel, ZS. f. Elektrochem. 35, 451, 1929.

6. In Fig. 4 und 5 sind Versuchsgefäße dargestellt, die zur *Thermokraftmessung* benutzt wurden. Das eine Gefäß (Fig. 4) besteht aus einem zylindrischen Rohr mit zwei ringförmigen Glanzgoldelektroden 1, 1 und 2, 2, die mit den Platindurchführungen 3 und 4 in leitender Verbindung stehen. Die Temperaturdifferenz für die Thermokraft wurde durch Flüssigkeitsbäder erzeugt, die sich in den glockenförmigen Behältern 5 und 6 befanden. Fig. 5 zeigt eine andere Ausführung, bei der an der gleichen Schicht auch die

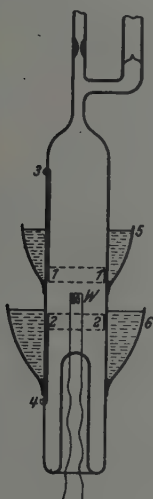


Fig. 4. Versuchsgefäß zur Messung der Thermokräfte.

1, 2 ringförmige Glanzgoldelektroden.
3, 4 Zuleitungen. 5, 6 Behälter für die Temperaturbäder. W Wendel zum Verdampfen der Versuchssubstanz.

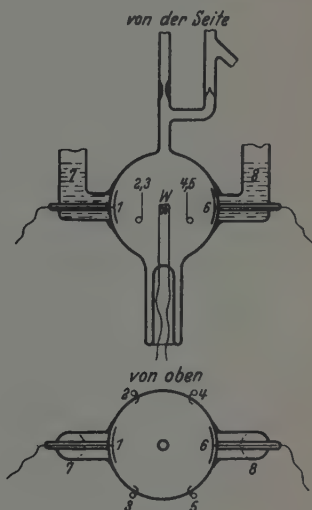


Fig. 5. Versuchsgefäß zur Messung der Thermokräfte.

1, 6 Zuleitungselektroden. 2, 3, 4, 5 Sonden. 7, 8 Behälter für die Temperaturbäder. W Wendel zum Verdampfen der Versuchssubstanz.

Leitfähigkeit nach der Sondenmethode gemessen werden kann, um so vor Sperrschichten sicher zu sein¹⁾. Das Gefäß besteht aus einer Glaskugel mit den Platindrahteinschmelzungen 1 bis 6, deren breitgeschlagene Enden an der Innenwand der Kugel angeschmolzen sind. 2 ist mit 3, 4 mit 5 außerhalb des Gefäßes leitend verbunden. Sie dienen als Sonden bei der Leitfähigkeitsmessung. Die eigentlichen Elektroden, an denen dann auch die Thermokraftmessungen durchgeführt werden, sind 1 und 6. Sie werden, durch eine

¹⁾ Bei Zimmertemperatur sind keine Sperrschichten beobachtet worden, wohl aber unter Umständen bei tiefen Temperaturen an schlecht leitenden Proben (siehe Abschnitt C, 13).

Glaskapillare isoliert, durch die röhrenförmigen Ansätze 7 und 8 herausgeführt. Die Ansätze 7 und 8 können mit Bädern auf verschiedene Temperatur gebracht werden. Das eine Bad war stets mit Eiswasser auf 0° gehalten, das andere mit heißem Wasser auf Temperaturen zwischen 0 und 70° . Als Temperatur der Lötstellen wurde stets die Temperatur der Bäder genommen. Das dürfte kaum ungenauer sein als die üblichen Methoden, den Versuchskörper zwischen verschieden temperierten Metallbacken einzuspannen und die Temperatur der Metallbacken als die Temperatur der Lötstellen zu nehmen. In beiden Fällen sind die abgelesenen Temperaturdifferenzen etwas zu groß. Für unsere Versuche genügt jedoch diese Genauigkeit. Die Thermospannungen wurden in der Regel mit der üblichen Kompensationsmethode, manchmal mit einem Lindemann-Elektrometer gemessen.

7. Die *Hall-Effekt-Messungen* wurden im abgezogenen Rohr durchgeführt, dessen schwefelhaltiger Ansatz während der Messung nach Bedarf mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Stromzuführungen und Hall-Elektroden wurden mit Glanzgold auf einen etwa 6 cm langen, 1 cm breiten ebenen Glasträger *T* aufgebracht, der durch einen Glasstab *S* (Fig. 6a) im Versuchsrohr gehalten wurde. Aus den Platinwendeln *W* wurde PbS auf den Träger gedampft und dann das Rohr an der Abziehstelle *Z* evakuiert von der Pumpe gezogen. Durch Platindrähte, die am Glasträger angeschmolzen und durch die Gefäßwand durchgeführt waren, wurde die Stromzuführung und der Kontakt mit den Hall-Elektroden besorgt. Das Rohr befand sich im Feld eines Elektromagneten mit dem Polabstand 3,2 cm und den Polflächen $7,8 \times 5,5 \text{ cm}^2$. Es konnten Feldstärken bis etwa 3000 Gauß erreicht werden, die nach der ballistischen Methode gemessen wurden. Proportionalität zwischen Hall-Spannung und Magnetfeld und Hall-Spannung und Stromstärke war gut erfüllt. Bei jeder Messung wurde sowohl der Strom als auch das Magnetfeld umgepolt und der Mittelwert aus den vier Hall-Spannungs-Werten gebildet.

Da zwischen einer aufgedampften Schicht und ihrer Unterlage guter Wärmekontakt vorhanden ist und die Wärmekapazität der Schicht klein ist gegen die der Unterlage, wird man annehmen müssen, daß der isotherme Hall-Effekt gemessen wurde. Es konnte auch kein zeitliches Absinken der Hall-Spannung festgestellt werden, das durch Temperatenausgleich hätte eintreten müssen, wenn zuerst ein adiabatischer Effekt gemessen worden wäre.

Da das übliche Einstellen der beiden Hall-Elektroden auf eine Äquipotentiallinie durch Verschieben der Elektroden im abgezogenen Rohr nicht möglich war, wurde folgender Weg gewählt, der sich gut bewährte.

Die Zuführungselektroden 1 und 2 in Fig. 6b wurden geteilt in die Elektroden 1', 1'' und 2', 2'' und jeder Elektrode wurde ein eigener Zuleitungswiderstand R'_1, R''_1 und R'_2, R''_2 vorgeschaltet. Diese Widerstände wurden

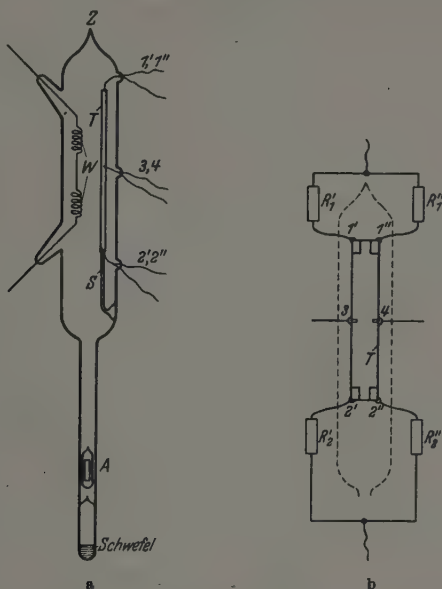


Fig. 6. Versuchsgefäß zur Messung der Hall-Konstante im Vakuum.

W Wendeln zum Verdampfen der Versuchssubstanz. *T* Träger, auf den sie aufgedampft wird. 1, 2 Zuleitungselektroden. 3, 4 Hall-Elektroden. Die Zuleitungselektroden sind geteilt in 1', 1'' und 2', 2''. Durch Abgleichen der Widerstände R'_1, R''_1 und R'_2, R''_2 können 3 und 4 auf eine Äquipotentiallinie gebracht werden. Durch Erwärmen oder Kühlen von *A* kann nach Durchschlagen des Ventils V_s der Schwefelgehalt geändert werden.

so abgeglichen, daß ohne Magnetfeld zwischen den Hall-Elektroden 3 und 4 keine, oder nur eine sehr kleine Spannungsdifferenz vorhanden war¹⁾.

¹⁾ Bei einer Präzisionsmessung wird man fordern müssen, daß sich die Stromzuführungen außerhalb des Magnetfeldes befinden. Denn es wäre denkbar, daß eventuelle Änderungen der Stromverteilung durch das Magnetfeld beim Eintritt des Stromes aus den geteilten Zuleitungselektroden Spannungsänderungen an den Hall-Elektroden erzeugen. Bei uns befanden sich die Elektroden im Magnetfeld, denn es hätte nur schwer eine gleichmäßige Schicht auf einen so langen Träger, der sonst notwendig gewesen wäre, in dem engen Versuchsrohr aufgedampft werden können. Kontrollversuche haben aber ergeben, daß die Stromverteilung in den geteilten Zuführungselektroden durch Verstellen der Zuleitungswiderstände weitgehend geändert werden konnte, ohne daß sich die gemessene Hall-Spannung innerhalb der Meßgenauigkeit änderte.

8. Die *Genauigkeit der Messungen* ist nicht sehr groß und beträgt ungefähr 10 %. Es wurde bewußt darauf verzichtet, Leitfähigkeit, Thermokraft und Hall-Effekt genauer anzugeben, als es sich durch die Reproduzierbarkeit der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Proben rechtfertigen läßt. Dagegen wurde alle Sorgfalt darauf verwendet, definierte homogene Proben herzustellen und möglichst alle Effekte an ein und derselben Probe zu untersuchen. Da sich die beobachteten Veränderungen auf viele Größenordnungen und auf das Vorzeichen der Effekte erstrecken, ist die angegebene Genauigkeit auch völlig ausreichend.

C. Meßergebnisse.

9. *Leitfähigkeit und stöchiometrische Unschärfe.* Im folgenden sei das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedener Vakuum- und Schwefelbehandlung beschrieben. Der Versuch wurde in einem abgezogenen Rohr, wie es in Fig. 5 dargestellt ist, an einer $1,7 \mu$ dicken PbS-Schicht ausgeführt und kann als typisches Beispiel für eine große Anzahl solcher Versuche angesehen werden, die alle zum gleichen Ergebnis führten. Es sind gerade die Messungen an dieser Schicht hier ausgewählt worden, weil an ihr, nachdem an einer Reihe von Vorversuchen die dazu nötigen Erfahrungen gewonnen waren, eine besonders große Anzahl von Meßpunkten bei mehrfacher Schwefel-Ein- und -Auslagerung aufgenommen werden konnten.

Die Leitfähigkeit der unbehandelten Schicht im abgezogenen Rohr hatte sich nach längerem Lagern auf den konstanten Wert $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ eingestellt (Meßpunkt 1 in Fig. 7). Zu Versuchsbeginn wurde das ganze Rohr bei unversehrtem Ventil zum Schwefelgefäß auf 400° getempert, um etwaige Kristallisationsprozesse und dadurch bedingte Leitfähigkeitsänderungen vorwegzunehmen. Dabei befand sich die PbS-Schicht im Gleichgewicht mit dem eigenen Dampf bzw. dem seiner Dissoziationsprodukte. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur war die Leitfähigkeit um den Faktor 5 kleiner als vor dem Tempern (Meßpunkt 2'), aber nicht konstant, sondern stieg ständig an, um sich offenbar wieder auf den alten Wert einzustellen. Bei Kühlung des Ansatzes A (Fig. 2) mit flüssiger Luft unterblieb das ständige Ansteigen der Leitfähigkeit, sie blieb dann konstant auf dem Wert 2 stehen. Der Grund für dieses Verhalten wird sich bald zeigen.

Um den Einfluß des Temperns im Hochvakuum kennenzulernen, wurde die PbS-Schicht auf verschiedene Temperaturen T , 30 Minuten lang erhitzt, wobei der Ansatz A (Fig. 2) durch flüssige Luft gekühlt blieb.

Nach dem Tempern wurde jedesmal die elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur gemessen. Der linke Teil der Fig. 7 zeigt die spezifische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur T_v , bei der die PbS-Schicht im Vakuum getempert wurde. σ fällt zuerst bis zu einem Minimum, das bei $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt, um dann beim Tempern auf Temperaturen

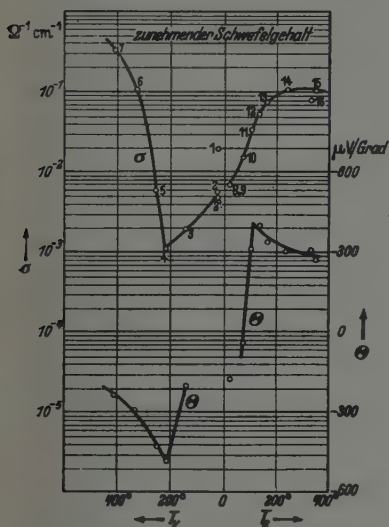


Fig. 7. Leitfähigkeit σ bei Zimmertemperatur und Thermokraft θ einer $1,7 \mu$ dicken PbS-Schicht für verschiedenen Schwefelgehalt. Links Verlauf von σ und θ bei Schwefelauslagerung. Die PbS-Schicht wurde auf die Temperatur T_v erhitzt und der Schwefel ausgefroren. Rechts Verlauf von σ und θ bei Schwefeleinlagerung. Die PbS-Schicht wurde in Gegenwart von Schwefel auf die Temperatur T_s erhitzt.

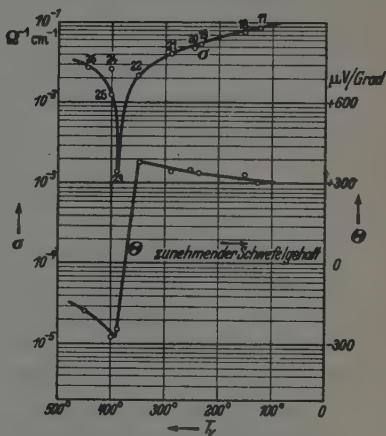


Fig. 8. Spezifische Leitfähigkeit σ bei Zimmertemperatur und Thermokraft θ einer $1,7 \mu$ dicken überschwefelten PbS-Schicht bei der Auslagerung des Schwefels durch Erhitzen auf die Temperatur T und Ausfroren des Schwefels.

über 225° wieder anzusteigen bis auf den Wert $3 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, der bei $T_v = 400^\circ$ erreicht wurde (Punkt 7). Diese Leitfähigkeit blieb solange bestehen, als der Ansatz mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

Nun wurde die Kühlung fortgenommen und das ganze Versuchsgefäß bei Zimmertemperatur stengelassen. Dadurch fiel die Leitfähigkeit wieder, und nach 2 Tagen hatte sich der in Fig. 7 durch Meßpunkt 8 dargestellte Leitfähigkeitswert eingestellt. Dieser Versuch beweist, daß die Abgabe eines Zersetzungsproduktes von PbS, das durch flüssige Luft ausgefroren werden kann, die Leitfähigkeitsänderung hervorbringt. Obwohl

im gekühlten Glasansatz keinerlei Anzeichen einer ausgefrorenen Substanz zu erkennen waren, wird man doch annehmen müssen, daß es sich um sehr geringe Mengen Schwefel handelt, die die Leitfähigkeitsänderung verursachen. Die gut leitende Schicht wird zu wenig Schwefel, also Bleiüberschuß gehabt haben.

Um den Einfluß von Schwefelüberschuß kennenzulernen, wurde das Schlagventil eingeschlagen und die PbS-Schicht zusammen mit dem Schwefel in einem Thermostaten je 30 Minuten auf die Temperatur T_s erhitzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ergaben sich die im rechten Teil von Fig. 7 eingetragenen Leitfähigkeitswerte. Die Leitfähigkeit stieg mit zunehmender Erhitzungstemperatur T_s . Also auch durch Schwefel-einlagerung kann die Leitfähigkeit von PbS gesteigert werden, wenn auch weniger hoch als durch Erzeugen eines Bleiüberschusses. Ist diese Deutung richtig, so muß beim erneuten Austreiben des Schwefels aus der überschwefelten Schicht die Leitfähigkeit beim reinen PbS ein Minimum durchlaufen. In der Tat erhielten wir für die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur den in Fig. 8 dargestellten Verlauf. Die Schicht wurde dabei auf die Temperatur T_s erhitzt und der Schwefel in Ansatz A (Fig. 2) mit flüssiger Luft ausgefroren.

Nun können wir auch das Verhalten der Leitfähigkeit nach dem Tempern im Gleichgewicht mit seinem eigenen Dampf und dem seiner Zersetzungsprodukte verstehen. Bei 400° ist das PbS im Gleichgewichtszustand schwefelärmer als bei Zimmertemperatur. Das Abkühlen erfolgte rascher, als sich das Gleichgewicht einstellen konnte, es war freier Schwefel im Versuchsgefäß vorhanden, der langsam eingelagert wurde und das Ansteigen der Leitfähigkeit verursachte. Durch Kühlen des Ansatzes mit flüssiger Luft wurde die Schwefel-einlagerung und damit auch das langsame Ansteigen der Leitfähigkeit unterbrochen.

Viel schärfer als bei Zimmertemperatur kommt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung bei der Temperatur der flüssigen Luft zum Ausdruck. In Fig. 9 gibt Kurve *a* die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur, *b* die Leitfähigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft für eine 1,4 μ dicke PbS-Schicht wieder, die zuerst durch Eintempnen von Schwefel bei 240° überschwefelt und dann durch Erhitzen auf die Temperatur T_v im Vakuum wieder entschwefelt worden war. Als Abszisse ist T_v aufgetragen, als Ordinate die spezifische Leitfähigkeit. Punkt 21 wurde allerdings nicht mehr durch Erhitzen im Vakuum, sondern durch Erhitzen in Wasserstoff bei 1,5 mm Druck auf 505° erhalten und gehört eigentlich nicht mehr in dieses Diagramm. Um aber den großen

Bereich, innerhalb dessen die Leitfähigkeit dieser Probe durch Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung variiert werden konnte, voll zu veranschaulichen, wurde dieser Punkt noch mit eingezeichnet, und zwar so, daß er auf einer glatten Kurve liegt. Während die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur in einem Bereich von 4 Größenordnungen bleibt, verändert sie sich bei der Temperatur der flüssigen Luft um 8 Größenordnungen.

Die maximale Leitfähigkeit, die wir bei Zimmertemperatur bei allen unseren Versuchen an überleitenden Schichten feststellen konnten, betrug $\sigma_{\text{Pb}} = 76 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die kleinste Leitfähigkeit war $\sigma_{\text{min}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die höchste Leitfähigkeit, die durch Überschwefeln erreicht wurde, betrug $\sigma_{\text{S}} = 8,0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Für die Temperatur der flüssigen Luft sind die entsprechenden Werte

$$\sigma_{\text{Pb}} = 20 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1},$$

$$\text{und } \sigma_{\text{min}} = 6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{S}} = 0,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Das sind aber bestimmt noch nicht die überhaupt möglichen Extreme der Leitfähigkeit des Bleisulfids. Sicher lassen sich noch höhere Leitfähigkeiten durch Tempern bei höheren Temperaturen erreichen. Dazu hätten wir aber davon abgehen müssen, Versuchsgefäße aus Glas zu verwenden. Und sicher lassen sich auch noch kleinere Leitfähigkeiten erreichen. Aber damit wollen wir uns im nächsten Abschnitt befassen. Bei der Beurteilung der angegebenen Absolutwerte der Leitfähigkeit müssen wir beachten, daß die Messungen an sehr fein kristallinem Material durchgeführt wurden¹⁾.

10. Die Leitfähigkeit des „reinen“ Bleisulfids. Es entspricht am besten den theoretischen Vorstellungen und steht in keinem Widerspruch zu unseren Versuchsergebnissen, wenn wir annehmen, daß das Minimum der elektrischen

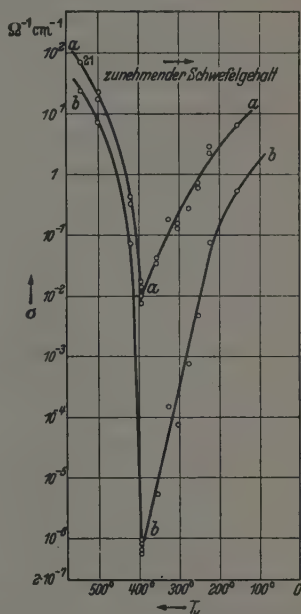


Fig. 9. Spezifische Leitfähigkeit einer $1,4 \mu$ dicken, ursprünglich überschwefelten PbS-Schicht beim Austreiben des Schwefels durch Erhitzen der Schicht auf die Temperatur T_{S} und Ausfrieren des Schwefels. Kurve a: Leitfähigkeit der Schicht bei Zimmertemperatur, Kurve b: bei der Temperatur der flüssigen Luft.

¹⁾ Vgl. Abschn. 12 unten und Abschn. 14.

Leitfähigkeit der Bleisulfidprobe entspricht, die einer homogenen Schicht mit stöchiometrisch scharfer Zusammensetzung am nächsten kommt. Im Gegensatz dazu stehen allerdings die meisten bisherigen Angaben über die Leitfähigkeit von reinstem Bleisulfid (s. Abschnitt A, 2), die wir nach unserem Bild stark überbleiten Proben zuordnen müßten, obwohl chemisch kein Bleiüberschuß nachgewiesen werden konnte. Es sei aber bemerkt, daß von Eisenmann die Leitfähigkeit von Bleisulfid durch verschiedene Vakuum- und Schwefelbehandlung um 2 Größenordnungen verändert werden konnte, ohne daß chemisch eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung nachzuweisen war. Die chemischen Bestimmungsmethoden sind offenbar nicht genau genug zur Behandlung dieser Frage, und wir müssen den empfindlichsten Nachweis für eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in der elektrischen Leitfähigkeit der Substanz selbst sehen.

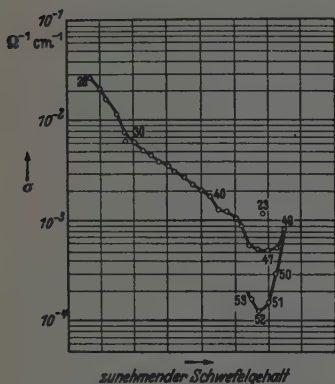


Fig. 10. Verlauf der Leitfähigkeit bei mehrfacher Schwefel-Aus- und -Einlagerung. Die erreichte Minimalleitfähigkeit sinkt ständig weiter ab.

Von diesem Standpunkt aus können wir auf Grund der in Fig. 7 und 8 dargestellten Versuche zunächst sagen, daß bei Zimmertemperatur die elektrische Leitfähigkeit von Schichten aus reinem Bleisulfid sicher kleiner sein muß als $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wir werden aber vermuten, daß wir durch zu große Schritte in Fig. 8 das eigentliche Minimum übersprungen haben und bei engeren Schritten in der Schwefelauslagerung noch tiefere Leit-

fähigkeitswerte erreicht hätten. Es wurde daher in die gleiche Schicht wieder Schwefel in möglichst kleinen Schritten eingelagert und die Leitfähigkeit gemessen. Das Ergebnis sehen wir in Fig. 10. Dabei wurde die Leitfähigkeit jeder folgenden Schwefeleinlagerungsstufe willkürlich 1 mm weiter rechts, bei Schwefelauslagerung 1 mm weiter links neben den Punkt der vorhergehenden Stufe eingezeichnet. Das Leitfähigkeitsminimum wurde in Punkt 47 nach zweistündigem Tempern in Gegenwart von freiem Schwefel erreicht. Es liegt tatsächlich tiefer als das in Fig. 8 gemessene, das zum Vergleich ebenfalls in Fig. 10 eingezeichnet wurde (Punkt 23). Weitere Schwefeleinlagerung brachte wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit

(Punkt 49). Um wieder ins Minimum zu kommen, mußte jetzt S ausgelagert werden. Durch Ausfrieren des Schwefels wurde in der Tat nach dem Tempern der Schicht auf 150, 180, 200, 220 und 240° in Punkt 52 ein Leitfähigkeitsminimum gemessen, das aber noch wesentlich tiefer lag als Punkt 47. Es zeigte sich wiederholt, daß die Leitfähigkeit durch mehrfaches abwechselndes Aus- und Einlagern des Schwefels, wenn man sich nicht zu weit vom Minimum entfernt, ständig absinkt. Auf den Einfluß der Wechselbehandlung werden wir auch noch beim Hall-Effekt zurückkommen. Punkt 52 stellt den tiefsten Leitfähigkeitswert dar, der je an Bleisulfid gemessen wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei noch größerem Aufwand an Zeit und Mühe, besonders durch weitere Reinigung des Ausgangsmaterials und länger andauernde Wechselbehandlung, noch wesentlich kleinere Leitfähigkeitswerte erreicht werden können. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß die Leitfähigkeit von Schichten aus reinem Bleisulfid, also ihre Eigenleitfähigkeit, bei Zimmertemperatur nicht größer, aber wahrscheinlich kleiner ist als $1,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ *).

11. Thermokräfte. An der gleichen Schicht, an der die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht wurde, sind gleichzeitig auch die Thermokräfte gemessen worden. Das Ergebnis ist in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Vakuumbehandlung führte zu positiven, Schwefelbehandlung zu negativen Thermokräften. Bei Vakuumbehandlung tritt also Überschuß-, bei Schwefelbehandlung Defekthalbleitung auf. Das Vorzeichen der Thermokraft wurde positiv gewählt, wenn an der kalten Stelle der Strom vom Halbleiter zur Bezugssubstanz (Platindraht) geht, an der heißen Stelle also Elektronen vom Halbleiter zur Bezugssubstanz. Das stimmt überein mit der in den großen Handbüchern und Tabellenwerken benutzten Definition¹⁾. An verschiedenen Schichten wurden Thermokräfte zwischen + 700 und - 500 $\mu\text{V}/\text{grad}$ gegen Pt gemessen.

Die von C. Wagner²⁾ für reine Überschuß- bzw. reine Defekthalbleiter geforderte Beziehung $\Theta_{1,0} = \mp \frac{R}{F} \ln \frac{\sigma_0}{\sigma_1}$ zwischen den Leitfähigkeiten σ ,

*) Die Versuchsergebnisse sprechen also für die Richtigkeit der in Abschn. 2 erwähnten Schottkyschen Deutung der Eisenmannschen Versuchsergebnisse.

— ¹⁾ Siehe z. B. Handbuch Wien-Harms, Bd. XI/2, S. 396; Handbuch Geiger-Scheel, Bd. XIII, S. 185; Landolt-Börnstein 1029, 551, 951, 1875; International Critical Tables VI, S. 213; F. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Aufl., S. 919, Tabelle 54 u. 53; im Gegensatz dazu wird bei C. Wagner und in den Arbeiten der Guddenschen Schule das Vorzeichen entgegengesetzt gebraucht. In der letzten Arbeit hat sich allerdings auch die Guddensche Schule der allgemein üblichen Vorzeichenfestsetzung angeschlossen. Siehe F. Eckart u. K. Reithel, Naturwiss. 29, 572, 1941. — ²⁾ C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) 22, 195, 1933.

und σ_0 und der Thermokraft $\Theta_{1,0}$, die zwischen zwei Proben des gleichen Halbleiters herrscht, die verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung haben, ist allerdings weder auf der Blei- noch auf der Schwefelseite sehr

gut erfüllt. Wir ersehen das am besten

aus Fig. 11, in der als Abszisse $\ln \frac{\sigma_0}{\sigma_1}$, als Ordinate $\Theta_{1,0}$ aufgetragen ist. Die verschiedenen Zeichen $\circ, \bullet, +$ gehören zu verschiedenen Schichten, deren Leitfähigkeit durch entsprechende Vakuum- und Schwefelbehandlung variiert wurde. Dabei wurde natürlich nicht die Thermokraft $\Theta_{1,0}$ zwischen den beiden Halbleitern, sondern stets die Thermokräfte Θ_1 und Θ_0 der Proben mit den Leitfähigkeiten σ_1 und σ_0 gegen die Metallelektroden gemessen und $\Theta_{1,0}$ aus

$$\Theta_{1,0} = \Theta_1 - \Theta_0$$

berechnet. Als Bezugspunkte wurden für jede Schicht auf der Schwefelseite die Probe größten Schwefelgehalts, auf der Bleiseite die Probe größten Bleigehalts gewählt. Verglichen wurden mit diesen Bezugspunkten alle Meßpunkte der Schicht auf der zum Bezugspunkt gehörigen Seite, solange der Absolutbetrag der Thermokraft mit abnehmen der Leitfähigkeit anstieg. Also z. B. bei der Schicht in Fig. 8 ist Punkt 17 auf der Schwefel- und Punkt 26 auf der Bleiseite als Bezugspunkt gewählt worden. Verglichen wurden damit auf der Schwefelseite die Punkte 18 bis 22, auf der Bleiseite nur Punkt 24 und 25. Für

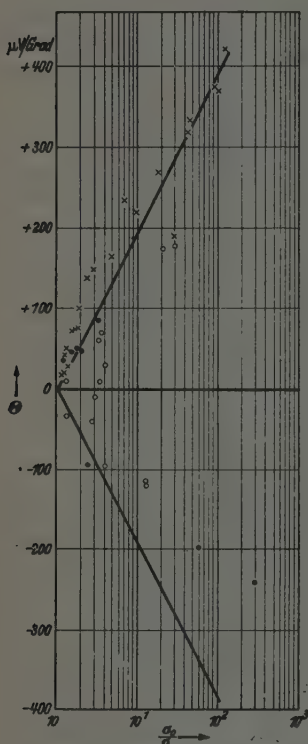


Fig. 11. Thermokraft Θ und $\log(\sigma_0/\sigma)$; σ Leitfähigkeit der gemessenen PbS-Probe, σ_0 Leitfähigkeit der gedachten Bezugssubstanz. Die ausgezogenen Linien entsprechen der Beziehung

$$\Theta = \mp \frac{R}{F} \ln \frac{\sigma_0}{\sigma}$$

die Punkte im Übergangsgebiet, in dem die Thermokraft das Vorzeichen wechselt, war die Wagnersche Beziehung von vornherein nicht anwendbar, da sich hier sicher Überschuß- und Defektleitung gegenseitig kompensieren. Solche Punkte sind in Fig. 11 nicht eingezeichnet worden, sie würden regellos zwischen den beiden Wagnerschen Geraden verteilt liegen.

Daß von der Wagnerschen Beziehung beträchtliche Abweichungen auftreten, wird in erster Linie einem Nebeneinanderbestehen von Überschuß und Defektleitung zugeschrieben werden müssen. Man kann das so deuten, daß gleichzeitig Überschuß- und Defektstörstellen vorhanden sein können oder aber, daß mehr oder weniger überschwefelte oder überbleite Gebiete nebeneinander bestehen, die gegeneinander wirken. Leichte Inhomogenitäten sind wohl kaum zu vermeiden, wenn die stöchiometrische Zusammensetzung einer Probe starken Änderungen unterworfen werden soll. Sie waren sicher auch bei unseren Proben vorhanden. Das geht aus der Tatsache hervor, daß die Spannungsverteilung zwischen den Sonden oft Änderungen erlitt, wenn die stöchiometrische Zusammensetzung verändert wurde.

12. Die Hall-Konstante. Die Messung der Hall-Konstante bestätigt weiter die bereits durch die Thermokräfte gewonnenen Ergebnisse. Erhitzen der Schicht im Vakuum und Ausfrieren des Schwefels führte zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit und einem Absinken der Hall-Konstante von großen negativen zu kleinen negativen Werten. Beim Eintempnen des ausgefrorenen Schwefels fiel die Leitfähigkeit, und der Wert der Hall-Konstante stieg wieder an. Ihr Vorzeichen blieb negativ, solange das Ventil zum Schwefelgefäß unverletzt war. Im Minimum der Leitfähigkeit konnte allerdings die Hall-Konstante nicht mehr gemessen werden, da sich durch das starke Anwachsen des Schichtwiderstandes die Empfindlichkeit des Hall-Kreises zu sehr verminderte. Nach Einschlagen des Schwefelventils und weiterem Tempnen mit Schwefel stieg die Leitfähigkeit wieder an und die Hall-Konstante wechselte das Vorzeichen. Fig. 12 zeigt Leitfähigkeit und Hall-Konstante mit zunehmendem Schwefelgehalt. Punkt 7 wurde erhalten nach Tempnen auf 355° und Ausfrieren des frei gewordenen Schwefels. Bei den Punkten 8, 9, 10, 11 und 12 wurde der ausgefrorene Schwefel wieder in die Schicht eingetempert. Bei Punkt 13 wurde das Ventil zum Schwefelgefäß eingeschlagen. Punkt 13 und 14 wurden gemessen, nachdem die

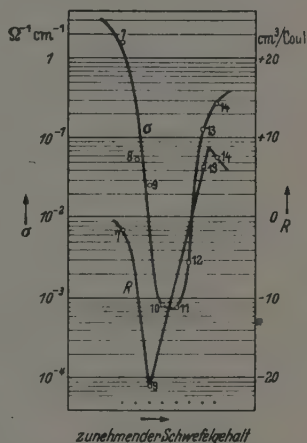


Fig. 12. Leitfähigkeit σ und Hall-Konstante R einer 2,7 μ dicken PbS-Schicht für verschiedenen Schwefelgehalt.²

Fig. 12 zeigt Leitfähigkeit und Hall-Konstante mit zunehmendem Schwefelgehalt. Punkt 7 wurde erhalten nach Tempnen auf 355° und Ausfrieren des frei gewordenen Schwefels. Bei den Punkten 8, 9, 10, 11 und 12 wurde der ausgefrorene Schwefel wieder in die Schicht eingetempert. Bei Punkt 13 wurde das Ventil zum Schwefelgefäß eingeschlagen. Punkt 13 und 14 wurden gemessen, nachdem die

PbS-Schicht zusammen mit freiem Schwefel auf 120 bzw. 240° getempert worden war.

Wie aus Fig. 12 ersichtlich, bewegen sich die Hall-Konstanten zwischen -20 und $+10$ cm³/Coul. Die dazu gehörigen $R \cdot \sigma$ -Werte streuen zwischen $0,5$ und 2 cm/sec/Volt/cm. Nach der Theorie des Hall-Effektes soll $R \cdot \sigma = b$ der Beweglichkeit der Ladungsträger sein. Es sollten also für überschwefeltes Material alle $R \cdot \sigma$ -Werte gleich b^{\oplus} , der Beweglichkeit der Defektelektronen, für überbleites Material gleich b^{\ominus} , der Beweglichkeit der Überschuelektronen, sein. Daß von dieser Regel starke Abweichungen auftreten, ist wohl auch hier, wie bei den Abweichungen von der Wagnerschen Beziehung bei den Thermokräften, in erster Linie einem Nebeneinanderbestehen von Überschuß- und Defektleitung zuzuschreiben.

Wurde die PbS-Schicht einer Wechselbehandlung unterworfen, also mehrmals Schwefel eingelagert und wieder ausgetrieben, so stiegen die Hall-Konstanten und auch die $R \cdot \sigma$ -Werte an. Das ist schon von L. Eisenmann beobachtet worden. Wir erhielten auf diese Weise Hall-Konstanten bis zu 150 cm³/Coul. Das sind die weitaus größten, die je an synthetischem PbS gemessen worden sind. Sie fallen schon in die Größenordnung der bisher nur an natürlichem Material gemessenen Werte. Die Wechselbehandlung scheint also homogenisierend auf die PbS-Proben zu wirken.

Trotz der hohen Hall-Konstanten lagen die dazugehörigen $R \cdot \sigma$ -Werte nur zwischen $0,5$ und 5 cm/sec/Volt/cm, während von Eisenmann $R \cdot \sigma$ -Werte zwischen 0 und 700 cm/sec/Volt/cm beobachtet wurden. Diese Abweichung kann keineswegs durch verschiedene Inhomogenitäten bei unseren und den Eisenmannschen Proben erklärt werden, denn wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, waren unsere Proben bestimmt homogener als die Eisenmannschen. Man wird aber daran denken müssen, daß an feinkristallinen Schichten Einflüsse der Korngrenzen auf die Beweglichkeit der Ladungsträger vorhanden sein können¹⁾.

13. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist stark von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängig. Während an den reinen Proben mit sehr kleiner Leitfähigkeit starke Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet wurde, war die Temperaturabhängigkeit von Proben mit Schwefel- oder mäßigem Bleiüberschuß wesentlich geringer. Und zwar zeigt von Proben gleicher spezifischer Leitfähigkeit die überschwefelte stärkere Temperaturabhängigkeit als die mit Bleiüberschuß. An stark

¹⁾ Vgl. Abschn. 9 unten und Abschn. 14.

überbleiten Proben hoher Leitfähigkeit wurde metallische Temperaturabhängigkeit festgestellt, dagegen niemals an überschwefelten Proben. Fig. 13 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer $1,4\ \mu$ dicken PbS-Schicht. Kurve *a* entspricht der überschwefelten Schicht. Dann wurde durch Erhitzen im Vakuum Schwefel ausgetrieben und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gemessen. Die Proben geringster Leitfähigkeit (*e, f, g*) zeigen die stärkste Temperaturabhängigkeit. Die Kurven *h* und *i* kommen bereits Proben mit Pb-Überschuß zu. Unter Umständen ergeben sich starke Abweichungen von dem sonst bei Halbleitern geltenden Exponentialgesetz

$$\sigma = \alpha \cdot e^{-b/T},$$

die aber noch Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden. Vielleicht spielt hierbei die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Unterlage eine Rolle.

14. Beobachtungen über den kristallinen Zustand der Schichten.

Es hat sich gezeigt, daß eine erwünschte Änderung des Schwefelgehalts um so schwerer erreicht werden kann, je länger und öfter die Schicht getempert wurde. Eine frisch aufgedampfte Schicht ist rascher und bei tieferer Temperatur zu durchschwefeln als eine länger getemperte. Umgekehrt ist eine überschwefelte Schicht, die mehrere Wärmebehandlungen durchgemacht hat, nur schwer zu entschwefeln. Das deutet darauf hin, daß durch das Tempern die Kristallitgröße anwächst und dadurch der im Anschluß an die Aufnahme oder Abgabe des Schwefels an der Oberfläche folgende Diffusionsvorgang ins Innere der Kristalle mehr Zeit benötigt. Auf ein Anwachsen der Teilchengröße deutet auch die Tatsache hin, daß sich bei frisch aufgedampften Schichten schon bei

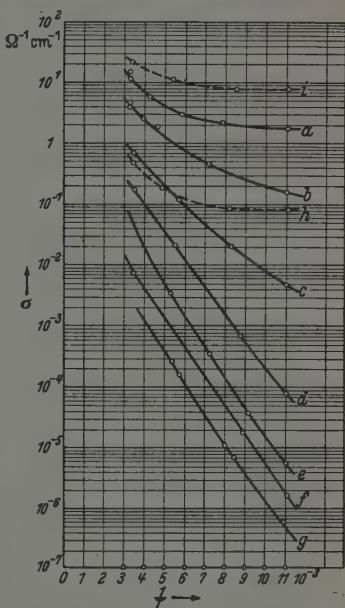


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer $1,4\ \mu$ dicken, ursprünglich überschwefelten PbS-Schicht, die durch mehrfaches Erhitzen im Vakuum auf immer höhere Temperaturen entschwefelt wurde. Kurve *a* gehört zu der überschwefelten Schicht, Kurve *g* zu der Schicht im reinsten Zustand und die Kurven *h* und *i* entsprechen bereits überbleiten Zuständen.

viel tieferen Temperaturen Sublimationserscheinungen bemerkbar machen als bei Schichten, die schon eine Wärmebehandlung durchgemacht haben. Die Kristallitgrößen wurden nicht gemessen. Die beschriebenen Erscheinungen zeigen aber, daß es sich um Kristallitgrößen handelt, bei denen bereits der Einfluß der Vorgänge an den Kristallitoberflächen bemerkbar wird. Es ist wahrscheinlich, daß auch die Beweglichkeit der Elektronen unterhalb einer bestimmten Kristallgröße von Reflexions- und Übergangsvorgängen an den Korngrenzen beeinflusst wird und die kleinen $R \cdot \sigma$ -Werte so ihre Deutung finden.

D. Zusammenfassung.

1. Es wird ein Meßverfahren zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, ihrer Temperaturabhängigkeit, der Thermokraft und der Hall-Konstante und die Abhängigkeit dieser Größen von der stöchiometrischen Zusammensetzung verdampfbarer Substanzen beschrieben, bei der die Versuchsproben in ausgeheizten Glasgefäßen im Vakuum hergestellt und gemessen werden, ohne jemals mit Luft oder einer anderen unerwünschten Atmosphäre in Berührung zu kommen.

2. Während von L. Eisenmann durch Schwefelbehandlung nur eine Abnahme der Leitfähigkeit von Bleisulfid festgestellt wurde, konnte eine Verminderung der Leitfähigkeit durch Schwefelbehandlung nur an Proben festgestellt werden, die einen Pb-Überschuß hatten. Die Leitfähigkeit ging aber dann durch ein Minimum und stieg bei weiterer Schwefelbehandlung wieder an. Die Leitfähigkeit von reinem Bleisulfid konnte sowohl durch einen Blei- als auch einen Schwefelüberschuß vergrößert werden.

3. Bei Zimmertemperatur konnte die elektrische Leitfähigkeit durch Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung um 5 Größenordnungen verändert werden. Die kleinste spezifische Leitfähigkeit, die an aufgedampftem PbS gemessen wurde, war $\sigma_{Min} = 1,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Durch Vakuumbehandlung konnte sie bis $\sigma_{Pb} = 76 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, durch Schwefelbehandlung bis $\sigma_S = 8,0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erhöht werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft betrug die Leitfähigkeitsänderung 8 Größenordnungen. Die Extremwerte der Leitfähigkeit waren

$$\sigma_{Min} = 6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}, \quad \sigma_{Pb} = 20 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \sigma_S = 0,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

4. Es wurden Thermokräfte zwischen $+700$ und $-500 \mu\text{V/grad}$ und Hall-Konstanten zwischen $+156$ und $-23 \text{cm}^3/\text{Coul}$ gemessen. Vakuumbehandlung führte zu negativen, Schwefelbehandlung zu positiven Werten.

Durch Vakuumbehandlung entsteht also Überschußhalbleitung, durch Schwefelbehandlung Defekthalbleitung. Die gemessenen $R \cdot \sigma$ -Werte lagen zwischen 0,5 und $5 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$.

5. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist stark von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Schicht abhängig. Während an reinen, schlecht leitenden Proben eine starke Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur beobachtet wurde, ist der Temperaturkoeffizient überschwefelter und mäßig überbleiter Proben wesentlich geringer, wobei aber bei gleicher spezifischer Leitfähigkeit die überschwefelten Proben die stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen. An Proben mit stärkerer Pb-Anreicherung wurde metallischer Temperaturkoeffizient festgestellt.

Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst ¹⁾.

Von I. N. Stranski.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Dezember 1941.)

Es wird angenommen, daß die an der Kristalloberfläche loser gebundenen Bausteine eine dem Schmelzen entsprechende Änderung noch unterhalb des Schmelzpunktes erfahren. Daraus folgt dann, daß in der Nähe des Schmelzpunktes neue Flächen an der Kristallgleichgewichtsform erscheinen müssen, die die Ecken und Kanten der ursprünglichen Form abstumpfen bzw. abrunden. Die neu hinzukommenden Flächen werden durch die Schmelze (im Gegensatz zu den anderen Gleichgewichtsformflächen) vollkommen benetzbar sein. Die beim Schmelzen neu entstehende Phase (die Schmelze) bildet sich dann auch an letzteren automatisch. Das Innere ursprünglich kleiner Kriställchen muß im allgemeinen bei einer höheren Temperatur als eine große Kristallmasse schmelzen. Die durch die eigene Schmelze am ehesten unvollkommen und am ehesten vollkommen benetzbaren Flächen werden für einige einfache Gittertypen angegeben. Zum Schluß werden noch die Ergebnisse mit vorhandenem Beobachtungsmaterial verglichen.

1. Die Gleichgewichtsform eines Kristalls ergibt sich auf Grund der Abtrennungsarbeiten seiner Bausteine ganz allgemein folgendermaßen²⁾: Man geht von einer beliebigen einfachen Form aus und entfernt der Reihe nach alle Bausteine, deren Abtrennungsarbeit kleiner ist als die mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_a$, die dem in der Kristallumgebung herrschenden Dampfdruck $p_a > p_\infty$ entspricht. Dabei erscheinen alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören. Nun variiert man die Flächeninhalte so lange, bis die mittlere Abtrennungsarbeit einer jeden Kristalloberflächennetzebene den Wert $\bar{\varphi}_a$ erreicht. Dabei verschwinden noch alle eventuell nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen, und der Kristall genügt nach Form und Größe (vom Ausmaß a) der Gleichgewichtsform. Diese Formulierung konnte durch Mitberücksichtigung der Schwingungsvolumina der Bausteine unter Voraussetzung quasielastischer Bindungen noch weiter präzisiert werden³⁾.

Über die Anwendung des obigen Verfahrens an einzelnen Kristallarten sei hier kurz noch folgendes gesagt: Bei den sogenannten heteropolaren Kristallen ist die Gleichgewichtsform kristallographisch einfach und ändert

¹⁾ Eine vorläufige Mitteilung ist in Naturwiss. **29**, 743, 1941 erschienen. —

²⁾ I. N. Stranski u. R. Kaischew, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 100, 114, 312, 1934; Phys. ZS. **36**, 393, 1935; Ann. d. Phys. **23**, 330, 1935; vgl. auch M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, S. 87—97, Dresden und Leipzig 1939. — ³⁾ M. Volmer, l. c., S. 42; R. Kaischew, ZS. f. phys. Chem. (B) **48**, 82, 1940.

sich weiter nicht bei Änderung der Kristallgröße. Denn die Eckenbausteine sind stets bedeutend fester gebunden als der Baustein in der Halbkristalllage. So ist z. B. die Gleichgewichtsform des Steinsalzkristalls ein Würfel, und die Abtrennungsarbeit ψ der Würfeckenbausteine ist bedeutend größer als die des Bausteins in der Halbkristall-Lage $\varphi_{1/2}$ und also auch größer als die Werte $\bar{\varphi}_a$ bei endlichen Kristallen: $\psi > \varphi_{1/2} = \bar{\varphi}_\infty > \bar{\varphi}_a$. In den nichtpolaren Kristallen haben wir hingegen den Fall, daß die Gleichgewichtsform noch von der Kristallgröße abhängen kann, indem mit abnehmender Kristallgröße, d. h. mit steigendem (übersättigtem) Druck der Dampfphase, die Gleichgewichtsform immer einfacher (flächenärmer) wird. Die Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtsform und Übersättigung konnte weiter ausgenutzt werden, um die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte näher zu bestimmen, so insbesondere deren Reichweite. Dieses Verfahren wurde experimentell beim Cd und Zn durchgeführt¹⁾.

Eine weitere Ergänzung der Theorie der Gleichgewichtsform der Kristalle könnte noch dadurch erzielt werden, daß man die Änderungen im Kristallgefüge, die den Kristall zum Schmelzen bringen, mit berücksichtigt. Damit würde man zugleich auch dem Mechanismus des Schmelzvorganges näherrücken. Die Grundzüge einer derartigen Erweiterung der Theorie der Gleichgewichtsform zunächst nur nichtpolarer Kristalle sollen im folgenden umrissen und zugleich mit vorhandenem Beobachtungsmaterial verglichen werden.

2. Bei den folgenden Überlegungen soll eine einfache Gitternetzebene als Modell eines zweidimensionalen nichtpolaren Kristalls dienen. Vorläufig reicht es nämlich aus, nur diesen übersichtlicheren und handlicheren Fall zu erörtern. Die in Fig. 1 gebrachte Würfelnetzebene soll einen solchen zweidimensionalen Kristall darstellen. Die Temperatur sei hinreichend tief (weit vom Schmelzpunkt entfernt). Die Kreise in der Abbildung sollen die von den einzelnen Bausteinen beanspruchten Volumina schematisch darstellen.

Setzen wir voraus, daß nur erstnächste Gitternachbarn aufeinanderwirken: Dabei kann angenommen werden, daß die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte richtungsunabhängig sind und sehr steil mit zunehmender Entfernung abfallen, so daß die Einwirkungen der zweitnächsten und noch weiteren Gitternachbarn ganz zu vernachlässigen sind; es kann aber auch angenommen werden (und dies würde dem einfachen kubischen

¹⁾ I. N. Stranski u. E. K. Papad, ZS. f. phys. Chem. (B) 38, 451, 1938; I. N. Stranski, Ber. D. chem. Ges. (A) 12, 141, 1939; B. Ronkow, Diss. Sofia 1940; L. Keremidschiew, Diss. Sofia 1941.

Gitter besser passen), daß die Kräfte entsprechend gerichtet sind. Dann ist die Gleichgewichtsform bekanntlich ein Quadrat: Die das Gleichgewicht des unendlich großen zweidimensionalen Kristalls angegebende Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ unterscheidet sich nämlich in nichts von der Abtrennungsarbeit ψ



Fig. 1. Modell eines zweidimensionalen Kristalls. Die Bausteine in der Halbkristall-Lage und an der Ecke sind mit den Abtrennsarbeiten $\varphi_{1/2}$ bzw. ψ gekennzeichnet.

des Eckenbausteines. $\psi = \varphi_{1/2}$ ist aber größer als die das Gleichgewicht des endlichen Kristalls bedingende mittlere Abtrennsarbeit $\bar{\varphi}_a$. Der Eckenbaustein gehört demnach dem Kristall an, und die zweidimensionale Quadratform kann durchaus stabil sein.

Gehen wir nun mit der Temperatur hinauf, so werden damit die Schwingungsvolumina und die Gitterdeformationen an den Kristallrändern ganz allgemein zunehmen. Uns soll dabei insbesondere das Verhalten der im Kristall am schwächsten gebundenen Bausteine interessieren. Wir wollen nämlich folgende einleuchtende und für das weitere sehr wesentliche Annahme machen: *Mit Annäherung an den Schmelzpunkt sollen die am schwächsten gebundenen Kristallbausteine eine dem Schmelzvorgang entsprechende Änderung noch unterhalb des Schmelzpunktes erfahren.* Die Änderungen der anderen Bausteine seien dagegen vernachlässigbar. Ein solches Verhalten würde gewissermaßen ein Analogon zum stufenweisen Schmelzen der kristallinen Flüssigkeiten darstellen. Es würde auch der von Volmer und Schmidt¹⁾ vertretenen Auffassung entsprechen, wonach das Schmelzen, wie eine Auflösung, an den Ecken und Kanten des Kristalls beginnen sollte.

Der in Fig. 2a wiedergegebene Teil des Kristallmodells hat zwei am schwächsten gebundene Bausteine: den Baustein in der Halbkristalllage und den Eckenbaustein. In der Abbildung sind beide durch größere Kreise gekennzeichnet. Der hier angenommene Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) eines einzelnen Oberflächenbausteines ist in ähnlicher Weise, wie andere elementare Gleichgewichte, dadurch gegeben, daß der betreffende Baustein sich gerade zur Hälfte einer hinreichend lang gewählten Beobachtungszeit im noch ungeänderten und zur anderen Hälfte im umgewandelten Zustande vorfindet. Das Gleichgewicht zwischen einem Kristall und dessen Schmelze andererseits ist für unseren Zweck am passendsten an Hand eines doppelten Halbkörpermodells, wie ihn Fig. 3 bringt, zu

¹⁾ M. Volmer u. O. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. (B) 35, 467, 1937. Vgl. auch die dort angegebene ältere Literatur.

definieren. Die kleineren Kreise sollen wieder rein schematisch die Kristallbausteine und die größeren die Moleküle der Schmelze (mit der größeren Raumbeanspruchung) darstellen. Der Schmelzpunkt wird dadurch gegeben sein, daß es bei ihm gleich wahrscheinlich ausfällt, ob der gestrichelte Baustein den Zustand des gestrichelten Moleküls annimmt oder umgekehrt.

Für die weiteren Überlegungen ist besonders wichtig zu sehen, wie sich die lokale Umwandlung auf das Verhältnis $\varphi_{1/2} : \psi$ auswirkt. Dies läßt sich am bequemsten durch eine Abtrennung der betreffenden Bausteine zeigen,

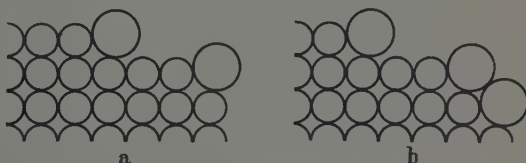
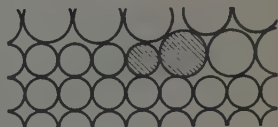


Fig. 2. Nahe am Schmelzpunkt sind die Bausteine in der Halbkristall-Lage und an der Ecke bereits umgewandelt (a). Nach Entfernung der umgewandelten Bausteine erscheinen an Stelle des Eckenbausteins zwei Bausteine des gleichen Zustandes (b).

welche, in Anlehnung an frühere Überlegungen¹⁾, folgendermaßen durchgeführt werden kann: Man beseitige alle Abweichungen (wie Schwerpunktsverschiebungen, Atomdeformationen usw. und insbesondere die lokalen

Fig. 3. Modellmäßige Darstellung des Schmelzpunktes. Die größeren Kreise stellen Flüssigkeitsmoleküle und die kleineren Kristallbausteine dar. Der Schmelzpunkt ist dadurch gegeben, daß es gleichwahrscheinlich ausfällt, ob der gestrichelte Baustein den Zustand des gestrichelten Moleküls annimmt oder umgekehrt.



Umwandlungen), die die Oberflächenbausteine in bezug auf die Bausteine im Kristallinnern aufweisen können. Dazu verbrauche man die Arbeit w . Dann entferne man den Baustein von der Halbkristall-Lage, um ihn in die Gasphase zu versetzen. Die hierbei verbrauchte Arbeit sei $\varphi'_{1/2}$. Jetzt erlaube man dem Restkristall seinen ursprünglichen Zustand wieder herzustellen. Es ist einzusehen, daß bei dieser Wiederherstellung genau die früher verbrauchte Arbeit w wiedergewonnen wird. Denn die Oberflächenbausteine sind nach Anzahl und Zustand völlig ungeändert geblieben, indem nur der entfernte Baustein durch den nächstfolgenden ersetzt worden ist. (Gitter-, Atomdeformationen oder sonstige Änderungen, die

¹⁾ Die bei I. N. Stranski, ZS. f. phys. Chem. 136, 259, 1928 erörterten Auswirkungen der Gitter- und Ionendeformation auf die Abtrennungsarbeiten von Ionen und Ionenpaaren sind den obigen qualitativ gleichzusetzen.

nur die Kristalloberfläche betreffen, können das Gleichgewicht des unendlich großen Kristalls nicht ändern.) Die Abtrennungsarbeit des Bausteins in der Halbkristall-Lage $\varphi_{1/2}$ ergibt sich demnach identisch mit $\varphi_{1/2}$.

Führen wir die Abtrennung des Eckenbausteins in der gleichen Reihenfolge aus, so gelangen wir zu einem anderen Ergebnis, indem jetzt die Abtrennungsarbeit des Eckenbausteins $\psi = w + \psi' - w' = \psi' - \Delta w$ herauskommt, d. h. als von der lokalen Umwandlung noch abhängig. An Stelle des Eckenbausteins erscheinen nämlich nach seiner Entfernung zwei Bausteine, die die gleiche Änderung erfahren müssen (vgl. Fig. 2b). Δw wird annähernd gleich der Abnahme der freien Energie bei einer einzelnen elementaren Zustandsänderung zu setzen sein. Oberhalb des Umwandlungspunktes des Bausteins in der Halbkristall-Lage oder — was dasselbe ist — des Eckenbausteins wird jetzt $\varphi_{1/2} > \psi$ sein. Das Bequeme bei dieser Überlegung ist, daß ψ nur immer mit $\varphi_{1/2}$ verglichen wird, wobei die verzwickte Frage nach der Temperaturabhängigkeit von $\varphi_{1/2}$ selbst gänzlich unberührt bleibt. Es sei auch betont, daß die an den Kristallberandungen auftretenden Gitterdeformationen keineswegs zur Aufstellung der Größen Δw ausreichen.

Dieser Schluß ist von prinzipieller Bedeutung, und er läßt sich weiter ausbauen und verschärfen. *Danach sollten mit Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt Ecken und Kanten nichtpolarer Kristalle ganz allgemein eine kompliziertere Form annehmen bzw.* (vgl. weiter unten) *sich abrunden*, indem Bausteine von diesen zur Ausbildung neuer Flächennetzebenen wegwandern. Senkt man von neuem die Temperatur, so sollten umgekehrt Bausteine auf Kosten des Abbaues von Flächennetzebenen zu den Ecken und Kanten hinwandern und deren ursprüngliche Schärfe wiederherstellen.

Es seien hier noch einige weitere Folgerungen kurz angegeben: Der spontane Abbau des Eckenbausteins, der bei hinreichender Annäherung an den Schmelzpunkt eintreten soll, führt zum Erscheinen einer neuen Fläche. In unserem zweidimensionalen Körper ist es der als eindimensionale Fläche erscheinende Rand mit den Indizes 11. Berücksichtigen wir, daß beim Abbau einer jeden solchen Randnetzreihe die Anzahl n der Bausteine derselben sich um eins vergrößert, so ergibt sich die mittlere Abtrennungsarbeit der Randnetzreihe zu $\varphi_{11,n} = \psi' - \Delta w/n$.

$\bar{\varphi}_{11,n}$ ist somit eine Funktion der Randlänge, wodurch die Bedingung für die eventuelle Angehörigkeit des Randes zur Gleichgewichtsform tatsächlich erfüllt ist. (Der Gleichgewichtsform wird der Rand nur dann angehören, wenn noch außerdem die durch den Dampfdruck bestimmte mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_s > \psi' - \Delta w$ ist; definitionsgemäß ist außerdem $\psi' = \varphi_{1/2} = \bar{\varphi}_\infty > \bar{\varphi}_s$.)

Man kann auch die jeweilige Keimbildungsarbeit einer neuen Randreihe angeben. Sie ist einfach $A_{11} = \bar{\varphi}_a + \Delta w - \psi'$. Eine Anlagerung neuer Bausteine, wie auch der Abbau solcher, wird somit auch hier am wahrscheinlichsten an den Randenden einsetzen. Eine Anlagerung aus der Dampfphase kommender Bausteine über nichtausgewachsenen Randnetzreihen und eine darauf folgende Auseinanderdrängung derselben muß aber als bereits möglicher Vorgang mit berücksichtigt werden, denn die ganze Randnetzreihe 11 müßte sich nach obigem, im Gegensatz zur Randnetzreihe 01, in einem dem geschmolzenen sehr ähnlichen Zustande befinden.

Zum Vergleich sei noch die Keimbildungsarbeit für den Rand 01 mit angegeben. Bei $\Delta w \leq 0$ beträgt sie bekanntlich $\bar{\varphi}_a - \psi'/2$, bei $\Delta w > 0$ jedoch nur noch $A_{01} = \bar{\varphi}_a - \psi'/2 - \Delta w$. Bemerkenswerterweise nimmt sie also ab, während A_{11} zunimmt.

3. Bei den obigen Erörterungen ist eine nähere Angabe der Größe Δw absichtlich vermieden worden. Tatsächlich bleiben auch die Folgerungen, soweit man von einer absoluten Größenabschätzung noch absieht, von dem jeweiligen Kraftgesetz weitgehend unabhängig.

Neu ist das Ergebnis, daß der Rand 11 am Gleichgewichtskörper erscheint, ohne daß eine direkte gegenseitige Einwirkung der Bausteine innerhalb einer solchen Randnetzreihe vorausgeschickt wurde. Es läßt sich sogar zeigen, daß eine direkte Wirkung zweitnächster Gitternachbarn (auf die es hier ankommt) aufeinander, soweit sie bei $\Delta w < 0$ nicht vorhanden, auch bei $\Delta w > 0$ rein formal nicht erforderlich ist. Höchstwahrscheinlich wird jedoch eine solche Einwirkung stets bei $\Delta w > 0$ einsetzen müssen, insofern man den Schmelzvorgang als eine Folge der mit der Temperatursteigerung einhergehenden Zunahme der Schwingungsvolumina der Kristallbausteine auffaßt.

Letzteres sei an Hand der zwei Bindungsmöglichkeiten verdeutlicht, die oben beim Entwerfen des hier verwendeten Kristallmodells in Betracht gezogen wurden. Es handelte sich um eine mit zunehmender gegenseitigen Entfernung der Bausteine stark abfallende, richtungsunabhängige und um eine richtungsabhängige (gerichtete) Bindung. Nehmen nun die Schwingungsamplituden der Bausteine im Kristallgitter zu, so werden damit die kürzesten Entfernungen, auf die je zwei Bausteine im Gitter herankommen können, abnehmen (nicht zu verwechseln mit den mittleren Abständen, die sogar zunehmen können). Dadurch werden aber gewisse bei tieferen Temperaturen vernachlässigbare Einwirkungen (wie diese der zweitnächsten Gitternachbarn im obigen Beispiel) jetzt meßbar zunehmen können. Ähnliches ist aber auch für den Fall gerichteter Bindungen zu erwarten, daß nämlich bei

großen Schwingungsamplituden die Richtungsasymmetrie abgeschwächt wird. Eine einsetzende Rotation der Bausteine, die ja auch nur eine Schwingungsmöglichkeit darstellt, würde natürlich in diesem Sinne noch besonders wirksam sein¹⁾. Verallgemeinernd wird man daher sagen können, daß mit Annäherung an den Schmelzpunkt die bei tieferen Temperaturen stärkeren Bindungen abgeschwächt und ursprünglich schwächere Bindungen mehr in Erscheinung treten werden; die beim Schmelzvorgang eintretende Bindungsänderung geht mit einer Vergrößerung der Reichweite der zwischen den Molekeln wirksamen Kräfte einher.

4. Der bereits hervorgehobene Unterschied zwischen den Rändern 01 und 11 sei nochmals genauer formuliert: *Während 01 quasiflüssige Bausteine noch unterhalb des Schmelzpunktes nur an den Enden nichtausgewachsener Reihen aufweisen könnte, besteht die ganze Randnetzreihe 11 aus derartigen Bausteinen.* Diese Bausteine sind als quasiflüssig bezeichnet worden, da zwischen ihnen und den Oberflächenmolekeln der Schmelze noch ein gewisser Unterschied besteht, der sich in den Abtrennungsarbeiten bemerkbar machen muß. Die Moleküle an der Schmelzoberfläche werden die geringere Abtrennungsarbeit aufweisen, da ja die Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes nur im unterkühlten Zustand vorhanden sein könnte.

Diesen Unterschied können wir durch Berücksichtigung des Verhaltens dieser beiden Ränder gegenüber der geschmolzenen Phase noch weiter verschärfen. Dabei muß man berücksichtigen, daß gerade die Stellen an dem Kristall, die durch geschmolzene Molekeln besetzt sind, gleichzeitig Stellen verstärkter Bindung zwischen Kristall und Schmelze darstellen. Dann ergibt sich noch folgendes: An 01 ist wegen seiner größten Randdichte (an Bausteinen) eine Koinzidenz der Molekeln der Schmelze und des Kristalls unmöglich, und zwischen den zwei Phasen existieren auch keine Stellen festerer Bindung. An 11 haben wir zwar eine kleinere Randdichte. Diese Randdichte ist aber zugleich die Randdichte an quasiflüssigen Bausteinen, d. h. Stellen festerer Bindung, und als solche die überhaupt größtmögliche an diesem Gitter. Wegen der geringeren Randdichte (als an 01) ist aber

¹⁾ Herrn Prof. P. A. Thiessen verdanke ich den Hinweis auf folgendes Beispiel, das nahe Beziehungen zu den hier behandelten Vorgängen aufweist und in ähnlicher Weise gedeutet wurde: Bei den aus langen Kohlenwasserstoffketten gebauten Raumgittern sind Änderungen beobachtet worden, die man einer einsetzenden Kettenrotation und der damit verbundenen Bindungsänderung zuschreibt, wobei die Anordnung der Kettenprojektionen in der Basisfläche (ursprünglich weniger symmetrisch) in der Nähe des Schmelzpunktes hexagonal wird. Vgl. A. Müller, Naturwiss. 25, 535, 1937; R. Kohlhaas, ZS. f. Elektrochem. 46, 501, 1940.

auch eine Koinzidenz im obigen Sinne durchaus möglich. *Beim Schmelzpunkt würde somit der Kristall durch die Schmelze an 01 nur unvollkommen, wogegen an 11 vollkommen benetzbar sein.*

Alle anderen Ränder, die kristallographisch zwischen 01 und 11 einzuordnen sind, bilden nach ihrem Verhalten gegenüber der Schmelze einen kontinuierlichen Übergang zwischen diesen beiden Rändern. Aber alle diese Ränder gehören nicht zur Gleichgewichtsform, wenigstens solange wir uns auf die eine Umwandlung unterhalb des Schmelzpunktes (wir wollen sie als 1. bezeichnen), festgelegt durch $\Delta w_1 = 0$, beschränken.

Es liegt nun auf der Hand, noch weitere Umwandlungen anzunehmen, die alle zwischen der 1. und dem Schmelzpunkt stattfinden müßten. Damit werden aber dann automatisch weitere Ränder als gleichgewichtsförmig auftreten, und die Gleichgewichtsform wird tatsächlich immer komplizierter bzw. abgerundeter erscheinen.

Ziehen wir hier nochmals das oben erhaltene Ergebnis heran, das die Keimbildungsarbeiten der Ränder 01 und 11 betrifft. Mit Annäherung an den Schmelzpunkt müßte A_{01} immer kleiner, während A_{11} , von Null aufsteigend, immer größer werden. Danach streben die entsprechenden Wachstumsgeschwindigkeiten nach einem Ausgleich. Dieses Ergebnis können wir nunmehr folgendermaßen verallgemeinern: *Die Wachstumsform unseres zweidimensionalen Kristalls müßte mit Annäherung an den Schmelzpunkt immer ähnlicher einer Kreisscheibe werden.* Hierbei würde es prinzipiell wenig ausmachen, ob die Kristallumgebung aus einer Dampfphase oder der eigenen Schmelze besteht.

5. Will man die an Hand des zweidimensionalen Modells erhaltenen Ergebnisse auf einen dreidimensionalen Kristall übertragen, so ergeben sich gewisse Komplikationen schon dadurch, daß die Flächen sich in den verschiedenen Richtungen noch verschieden verhalten können. Man würde hier a fortiori mehrere Δw -Werte einführen müssen. Vorläufig soll auf diese Einzelheiten nicht eingegangen, es soll vielmehr von dem Begriff der (freien) spezifischen Oberflächenenergie Gebrauch gemacht werden. Hierbei kommt es insbesondere auf die Änderungen dieser Größe an, die an den verschiedenen Flächen eines nichtpolaren Kristalls in der Nähe des Schmelzpunktes zu erwarten sind, falls — wie angenommen wird — gewisse Oberflächenbausteine noch vorher schmelzen.

Um die Wirkung klarer hervortreten zu lassen, empfiehlt es sich, die Bildung einer jeden Kristallfläche, in Analogie zu den oben ausgeführten Abtrennungen einzelner Bausteine, stets folgendermaßen vorzunehmen: Ein großes Kristallstück werde gedanklich durch eine bestimmte Fläche in

zwei Stücke geteilt. Dann trenne man beide Stücke unendlich langsam voneinander, indem man wieder vorerst alle Änderungen an den Oberflächen verbietet. Nun, nach durchgeführter Trennung, lasse man die fraglichen Änderungen einsetzen. Da diese Vorgänge spontan verlaufen, führen sie zu einer Verkleinerung der freien Energie des Systems, die von der beim Trennungsvorgang geleisteten Arbeit abzuziehen ist. Erst die Differenz, dividiert durch den Flächeninhalt der neuentstandenen Kristallflächen, liefert den Wert der zu ermittelnden spezifischen Oberflächenenergie. Daraus ist aber ersichtlich, daß bei Annäherung an den Schmelzpunkt die spezifische Oberflächenenergie der Flächen mit größter Netzdichte nur eine verhältnismäßig sehr kleine Änderung erfährt, wogegen diese der anderen Flächen um so stärker abnehmen wird, je größer sich die Flächendichte der quasigeschmolzenen Oberflächenbausteine ergibt.

Um einstweilen weiterzukommen, können wir noch eine weitere Vereinfachung machen, indem wir in der Nähe des Schmelzpunktes die spezifischen Oberflächenenergien aller vollkommen benetzbaren Flächen gleichsetzen, und zwar gleich der Oberflächenspannung, die an einer Grenzfläche Schmelze/Dampfphase wirken würde. An den Kristalloberflächengebieten, für die wir annehmen, daß sie vollkommen benetzbar sind, d. h. daß sie sich spontan mit einer Schmelzschicht bedecken, wird die Kristallform tatsächlich durch die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Schmelzschicht/Dampfphase bedingt sein, denn die spezifische Oberflächenenergie der Grenzfläche Kristall/Schmelzschicht kann dagegen nur klein sein und daher vernachlässigt werden¹⁾.

Zur Auffindung der jeweiligen Gleichgewichtsform kann dann in einfachster Weise das Verfahren von Wulff angewendet werden. Dies sei auch hier an einem besonders einfachen Modell gezeigt. Als solches sei das bereits vielfach benutzte einfache kubische Gitter genommen. Wirken nur erst-nächste Nachbarn aufeinander, so ist bekanntlich die Gleichgewichtsform ein Würfel. Das Verhältnis der spezifischen Oberflächenenergien der wichtigsten Flächen eines solchen Kristalls ist nämlich

$$\sigma_{001} : \sigma_{011} : \sigma_{111} : \sigma_{112} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{8/3}.$$

Alle diese Flächen tangieren demnach die Ecken und Kanten des Würfels, schneiden ihn aber nicht. Die Fläche, die hier am ehesten vollkommen benetzbar sein würde, ist 111.

In Fig. 4 ist ein Würfel mit einem Rhombendodekaederschnitt dargestellt, der in Fig. 5a wiedergegeben ist. Bezeichnen wir mit σ_i die

¹⁾ I. N. Stranski, Verfahrenstechnik. ZS. VDI-Beiheft 1941, S. 39.

Oberflächenspannung einer Quasischmelzschicht, so bleibt die Gleichgewichtsform unseres Kristalls so lange als unbeschädigter Würfel erhalten, als die Ungleichung: $\sigma_s \geq \sigma_{001} \sqrt{3}$ erfüllt ist. Sobald aber mit Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt $\sigma_s < \sigma_{001} \sqrt{3}$ geworden ist, werden sich die Würfecken abrunden (Fig. 5b), und sobald $\sigma_s < \sigma_{001} \sqrt{2}$ geworden ist, werden auch die Würfelkanten durch eine Abrundung verschwunden sein (Fig. 5c). Sollte noch $\sigma_s \leq \sigma_{001}$ werden, so würden auch die Würfelflächen verschwinden. Der Fall, daß beim Schmelzpunkt alle Flächen eines Kristalls durch die eigene Schmelze vollkommen benetzbar sind, ist nämlich durchaus möglich. Gerade das Eis liefert ein Beispiel dafür, daß alle Flächen eines Kristalls eine gegenüber der eigenen Schmelzoberfläche kleinere Netzdichte aufweisen und daher durch diese vollkommen benetzbar sein könnten.

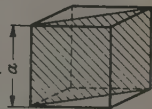


Fig. 4. Kristallwürfel mit Rhombendodekaederschnitt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß obige Gleichsetzung der σ -Werte nur eine Annäherung darstellt, die beim Schmelzpunkt selbst am

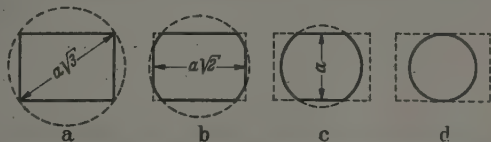


Fig. 5. Schematische Darstellung der Änderungen einer ursprünglich würfelförmigen Gleichgewichtsform in der Nähe des Schmelzpunktes an Hand des Rhombendodekaederschnittes:

$\sigma_s \geq \sigma_{001} \sqrt{3}$ (a); $\sigma_s > \sigma_{001} \sqrt{2}$ (b); $\sigma_s > \sigma_{001}$ (c); $\sigma_s \leq \sigma_{001}$ (d).

besten erfüllt sein wird. Geht man mit der Temperatur hinab, so werden die σ -Werte der verschiedenen beim Schmelzpunkt vollkommen benetzbaren Flächen immer mehr und mehr untereinander differieren, wobei die Kristallflächen selbst nacheinander ihre Quasischmelzschichten verlieren und als ebene Flächen an der Wachstumsform erscheinen werden. Die Reihenfolge wird an erster Stelle durch die Abtrennungsarbeiten der Bausteine aus den vollbesetzten Flächen gegeben sein. Danach sind die Kristallflächen einiger einfacher Gittertypen in folgender Zusammenstellung geordnet:

Einfach kubisch	<u>001</u> , <u>011</u> , <u>111</u> , <u>112</u> usw.
Raumzentriert kubisch	<u>011</u> , <u>112</u> , <u>001</u> , <u>111</u> usw.
Diamantgitter	<u>111</u> , <u>001</u> , <u>011</u> , <u>113</u> , <u>013</u> usw.
Flächenzentriert kubisch	<u>111</u> , <u>001</u> , <u>011</u> , <u>113</u> , <u>012</u> usw.
Hexagon. dichteste Packung	<u>0001</u> , <u>1011</u> , <u>1010</u> , <u>1120</u> , <u>0112</u> , <u>1121</u> , <u>1122</u> , <u>2241</u> usw.

Die dickunterstrichenen Flächen erscheinen an der Gleichgewichtsform auf Grund der Einwirkung erstnächster Nachbarn und werden (wenigstens die an erster Stelle angeführten) bereits am Schmelzpunkt selbst keine vollkommene Benetzbarkeit gegenüber der eigenen Schmelze aufweisen. Die dünn unterstrichenen Flächen werden hingegen die jeweils am ehesten vollkommen benetzbaren Flächen sein.

Folgendes sei hier noch vermerkt: Ein kleines Kriställchen, das sich mit Annäherung an den Schmelzpunkt ganz oder teilweise mit einer Schmelzschicht umgibt, befindet sich unter dem zusätzlichen Druck $2\sigma_s/r$ (r = Halbmesser des abgerundeten Kriställchens). Solche Kriställchen müßten sonach (soweit der Schmelzpunkt mit steigendem Druck im allgemeinen ebenfalls ansteigt) bei einer entsprechend höheren Temperatur als eine große Kristallmasse schmelzen.

6. Hier seien nun einige Beobachtungsergebnisse angeführt, die erst an Hand der obigen Schlußfolgerungen richtig zu verstehen sind.

Man hat an Hg, Ga¹⁾, Cd und Zn²⁾ beobachten können, daß die Flächen mit der jeweils größten Netzdichte beim Schmelzpunkt durch die eigene Schmelze nur unvollkommen benetzt werden. Insbesondere bei der Herstellung von Cd-Einkristallen aus Schmelztröpfchen konnte man noch einige weitere Einzelheiten beobachten.

Die sich bei der gewählten Versuchsanordnung ergebenden Cd-Einkristalle stellen meistens Halbkugeln dar, die noch stets Schnitte der Basisfläche (0001) aufweisen. Zuweilen erscheinen auch andere Flächenschnitte (meistens von $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$), die aber nicht so charakteristisch wie diese der Basisfläche sind. In Fig. 6 ist eine solche halbkugelige Einkristallform



Fig. 6. Schematische Darstellung (Seitenansicht) der Treppenform eines Cd-Einkristalls mit Basisflächen (0001), die von gerundeten Oberflächengebieten umgeben sind.

in Seitenansicht abgebildet, die durch 0001-Schnitte als eine typische Treppenform erscheint. Die 0001-Schnitte bilden einzelne Stufen, die seitlich von einer idealgerundeten Oberfläche umgeben sind. Typisch ist der Randwinkel, unter welchem jede seitlich gerundete Stufe auf der als Unterlage dienenden Basisfläche aufsitzt. Seinerzeit erschien mir folgende Erklärung sehr plausibel: Während des Kristallwachstums aus der Schmelze, welches

¹⁾ M. Volmer u. O. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. (B) **35**, 467, 1937.
²⁾ I. N. Stranski u. E. K. Papad, ZS. f. phys. Chem. (B) **38**, 451, 1938;
 I. N. Stranski, Ber. D. chem. Ges. (A) **12**, 141, 1939; B. Ronkow, Diss. Sofia 1940; L. Keremidshiew, Diss. Sofia 1941.

von unten nach oben fortschreitet, muß sich die noch restliche Schmelze von Zeit zu Zeit, wegen Unterschreitung des Randwinkels für die Basisfläche, ruckweise zusammenziehen und dabei stets einen Teil einer Basisfläche (als am langsamsten wachsende Grenzfläche Kristall/Schmelze, da nicht vollständig benetzbar) freilegen. Die seitlichen Stufenabgrenzungen würden danach eingefrorene Schmelzoberflächenpartien darstellen. Diese Annahme wurde aber fallengelassen, als Paped beobachten konnte, daß die zuletzt verbleibende Schmelze sich meistens seitlich zurückzieht, wobei die Stufen zum Vorschein kommen. Der Schmelzrand bewegt sich dabei nämlich zum Teil auch quer zu der Stufenberandung, wodurch die Annahme einer ruckweisen Zusammenziehung der Schmelze sich als nicht stichhaltig erwies¹⁾. Wie man jetzt erkennen kann, war die gegebene Erklärung insofern richtig, als sie den Randwinkel als Folge der nicht vollkommenen Benetzbarkeit der Basisfläche durch die Schmelze und die gerundete Stufenberandung als erstarrte Schmelzoberfläche deutete. Die gerundeten Stufen werden in der Schmelze selbst wohl in ähnlicher Weise wie die gerundeten Kristallformen bei Nacken (vgl. weiter unten) entstehen, die Ausbildung der Randwinkel kann aber nur durch das Mitwirken einer den bereits entblößten Kristall an diesen Stellen bedeckenden Schmelzschicht zustande kommen. Durch eine Zusammenziehung solcher Schmelzschichten wird auch ein größerer Materietransport zustande kommen können als durch die molekulare Wanderung innerhalb einer Adsorptionsschicht im Sinne von Volmer.

Zn verhält sich im großen und ganzen ähnlich wie Cd. Nach Keremidschiew erhält man aber die Zn-Einkristallkugelformen leichter und auch vollkommener²⁾.

Hier sei noch besonders auf die genauen Beobachtungen von Volmer und Schmidt³⁾ hingewiesen, wonach das Schmelzen an Ga-Einkristallen mit gut ausgebildeten Flächen stets an Störungsstellen des Gitters einsetzt, während die Flächen bei einer höheren Temperatur als die der schmelzenden Stellen noch unverändert bleiben. Diese Beobachtung wurde auch von den Autoren ganz richtig gedeutet. Jetzt würde sie noch eine detailliertere Deutung zulassen.

¹⁾ I. N. Stranski u. E. K. Paped, ZS. f. phys. Chem. (B) **38**, 451, 1938.

— ²⁾ Nach von Herrn Dr. R. Kaischew in Sofia unternommenen Untersuchungen scheinen Urotropinkristalle besonders geeignet zur experimentellen Verfolgung derartiger Vorgänge zu sein. Hier wird wahrscheinlich eine einsetzende Molekülrotation ausschlaggebend sein. — ³⁾ M. Volmer und O. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. (B) **35**, 467, 1937.

Die von Nacken¹⁾ vor geraumer Zeit an aus der Schmelze wachsenden Salol-, Benzophenon- und Eiskristallen gemachten interessanten Beobachtungen gehören auch hierher. Bei sehr kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Kristall und Schmelze (0,5°) wächst z. B. ein Salolkristall rein kugelförmig, während bei einer größeren Temperaturdifferenz (1,5°), d. h. weiter unterhalb des Schmelzpunktes, in gesetzmäßiger Weise Flächen hintereinander erscheinen. Bei erneuter Verringerung der Temperaturdifferenz (d. h. wieder näher zum Schmelzpunkte), verschwinden diese Flächen wieder von der Oberfläche des weiterwachsenden Kristalls, und zwar in umgekehrter Folge als beim Erscheinen. Ähnlich verhalten sich auch die Benzophenonkristalle.

Leider sind die Versuchssubstanzen viel zu kompliziert gebaut, um etwas Genaueres über die Flächen selbst aussagen zu können. Im großen und ganzen liefern aber diese Beobachtungen von Nacken ein Bild, wie es nach obigem direkt zu entwerfen wäre. Schließlich verhält sich auch das Eis im vollen Einklang mit der oben gemachten Schlußfolgerung, daß alle seine Flächen durch das Wasser vollkommen benetzbar sein müssen: Es bleibt bei den Versuchen von Nacken stets kugelförmig, ohne daß irgendwelche Flächen zum Vorschein kommen.

Nacken und später Mügge²⁾ erklärten das Zustandekommen der kugelförmigen Wachstumsform damit, daß bei kleinen Temperaturdifferenzen der Wärmetransport als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang auftritt. Dagegen ist einzuwenden, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Gleichgewichtsformflächen mit abnehmender Übersättigung (Unterkühlung) exponentiell auf Null abfällt³⁾, während die Wärmestromstärke proportional ΔT ist. Kommt eine Adsorption fremder Moleküle nicht in Betracht, so gehören alle bei kleinen Übersättigungen resultierenden Begrenzungsflächen zur Gleichgewichtsform.

Zur Zeit *Breslau*, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

¹⁾ R. Nacken, Neues Jahrb. Min. 1915. II, S. 133; Zentralbl. f. Min. 1917, S. 191. — ²⁾ O. Mügge, ZS. f. Krist. 62, 415, 1925. — ³⁾ Vgl. z. B. M. Volmer, l. c., S. 179; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Ann. d. Phys. 23, 350, 1935.

Über den Nachweis von Kernzertrümmerungen der kosmischen Strahlung mit der Ionisationskammer.

Von G. Hoffmann.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1941.)

Die Ionenbildung durch kosmische Strahlung in einer großen Ionisationskammer wird mit zwei verschiedenen Apparaturen untersucht; einmal schnelle Abscheidung und Verstärkeranordnung, zweitens langsame Abscheidung und Elektrometer, die dünnwandige Kammer von etwa $\frac{1}{4}$ m³ Inhalt in beiden Fällen mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Die Resultate lassen die Deutung zu, daß die in einheitlichem Vorgang abgeschiedenen Ionenmengen (Stöße) im wesentlichen durch Luftschaer hervorgerufen werden, dazu überlagern sich aber die Effekte, die durch Protonen und schwere Kerntrümmer bedingt sind. Sie bilden für die kleineren Stöße den überragenden Anteil. Diese Protoneneffekte sind deutlich von der Wirkung von α -Teilchen durch radioaktive Verseuchung unterschieden. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit einer Arbeit von Euler, soweit die Bedingungen vergleichbar sind.

Durch die Theorie der Schauerbildung von Bhabha und Heitler¹⁾ ist in den verwickelten Erscheinungen, die bei der Ionenbildung durch kosmische Strahlung auftreten, eine sehr wesentliche Klärung erreicht worden. Die seitdem erschienenen Arbeiten von Euler und Heisenberg²⁾, in denen Folgerungen der Theorie und experimentellen Ergebnisse sehr sorgfältig gegeneinander diskutiert werden, geben viele Ansatzpunkte für weitere experimentelle Forschung, weil klare Fragestellungen herausgearbeitet sind. Die letzte Arbeit von Euler³⁾ diskutiert im besonderen die Folgerungen aus der Entwicklung der großen Luftschaer, die sich über viele Meter seitlich ausdehnen, einerseits und der Entdeckung von Bahnspuren von schweren Teilchen innerhalb einer photographischen Schicht andererseits. In einer Ionisationskammer, die nur die Summeneffekte zur Beobachtung bringt, werden stoßweise Elektrizitätsmengen zur Abscheidung kommen, die von den verschiedensten Strahlungsprozessen herrühren.

Wie groß diese Summeneffekte nach Euler sind, ist aus der Fig. 1 zu entnehmen, die in Übereinstimmung ist mit der Fig. 2 seiner Arbeit. Als Abszisse ist die Stoßgröße eingetragen, als Ordinate die stündliche Häufigkeit der Stöße, deren Strahlendichte den in der Abszisse angegebenen Wert übertrifft. Für beide Koordinaten ist logarithmischer Maßstab an-

¹⁾ H. J. Bhabha u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **159**, 432, 1937. — ²⁾ H. Euler u. W. Heisenberg, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* XVII, 1, 1938; H. Euler, *ZS. f. Phys.* **110**, 450, 692, 1938. — ³⁾ H. Euler, ebenda **116**, 73, 1940.

gewandt. Die schwachgekrümmte Linie W entspricht den großen Schauern, die von Weltraumelektronen sehr großer Energie innerhalb der Atmosphäre erzeugt werden. Eine Strahlendichte von 10^3 bis 10^4 Elektronenbahnen pro Quadratmeter entspricht dabei einer Elektronenenergie von 10^{15} bis 10^{16} e-Volt. Die W -Linie ist eine Grenzkurve, sie gibt die Ionendichten bei großen Stößen wieder. Bei kleinen Stößen, bei denen wenige Teilchen die Ionisationskammer treffen, führt die Diskussion, deren Einzelheiten

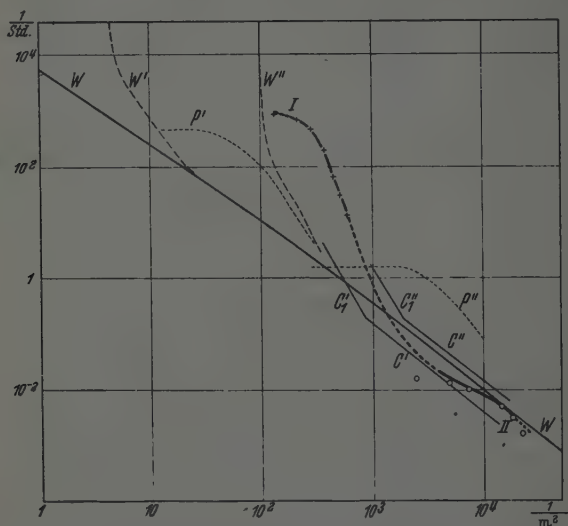


Fig. 1. Stoßverteilung in ungepanzerter Kammer: Strahlendichte pro Quadratmeter (Zahl der Elektronen, die zugleich die Ionisationskammer treffen, dividiert durch die Grundfläche der Kammer). Ordinate: Häufigkeit der Stöße pro Stunde, deren Strahlendichte den in der Abszisse angegebenen Wert übertrifft. W, W', W'' Stöße durch Luftschauern der Weltraumelektronen. P', P'' Stöße durch einzelne Protonen, deren Ionisation die der in der Abszisse angegebenen Elektronenzahl übertrifft. Umrechnung nach der Statistik von Wambacher für Kammer mit Normaldruck (') für eine große Kammer von $\frac{1}{4}$ m² Grundfläche, (') für eine kleine Kammer von $\frac{1}{100}$ m² Grundfläche. C', C_1 Messung von Carmichael mit einer Kammer von 750 Liter. C'', C'_1 Messung von Carmichael mit einer Kammer von 1 Liter. Linienzug I, II schließt die eigenen Messungen zusammen. Die Kreuze entsprechen den Beobachtungen mit großer Abscheidungs geschwindigkeit, die Kreise sind mit kleiner Abscheidungs geschwindigkeit aufgenommen; die punktierten Teile der Kurve stellen den vermuteten Verlauf dar.

der Eulerschen Arbeit entnommen werden müssen, zu den beiden Kurven-
ästen W' und W'' , deren Lage durch die Kammergröße bedingt ist. Schließlich sind nach Euler noch die Linien P' und P'' eingezeichnet, die der Beteiligung von Protonen Rechnung tragen.

Soweit reicht hier die Führung, die die zur Zeit gültigen Theorien der kosmischen Strahlung geben. Von experimentellen Ergebnissen werden von Euler die Resultate der Arbeiten von Carmichael zum Vergleich herangezogen, die in den beiden geknickten Geraden C und C' dargestellt sind. Meine eigenen Messungen sind in dieser Figur durch die mit Kreuzen (I) und mit Kreisen (II) markierten Punkte eingesetzt, verbunden durch einen Linienzug. Die Größenordnungen der beobachteten und berechneten Effekte stimmen ganz gut überein. Mehr ist hier auch nicht zu erwarten, wie die folgende Darstellung der Einzelheiten näher begründet. Bei meinen Messungen handelt es sich um Beobachtungen mit einer großen Ionisationskammer aus Aluminiumblech, die einmal an eine Verstärkerröhrenapparatur mit Schleifengalvanometer, Meßreihe I, dann an ein schnellschwingendes Elektrometer, Meßreihe II, angeschlossen war.

Meßreihe I. Wenn durch eine Ionisationskammer irgendwelche Strahlen laufen, seien es nun einfache Strahlen oder Schauer, so sind diese einzelnen Prozesse nur dann zeitlich zu trennen, wenn in der Kammer die Ionen genügend schnell abgeschieden und ihre Elektrizitätsmengen von der Meßapparatur registriert werden, bevor ein neuer Strahlungsakt einsetzt. Das Ziel der Meßapparatur I war, die zeitliche Auflösung soweit zu steigern, daß möglichst innerhalb von 0,1 bis 0,01 Sekunden Abscheidung und Registrierung erfolgten. Es wurde zur Anzeige das Torsions-Faden-Galvanometer nach Moll und van Dyk mit Dauermagnet, das von der Firma Kipp und Zonen geliefert wird, in Verbindung mit einer Registriertrommel benutzt. Das sich im Betrieb ausgezeichnet bewährende Instrument hat eine Vollperiode von 0,01 Sekunden, und bei 1 m Skalenabstand entspricht 1 mm Ablenkung einer Stromstärke von $0,5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Trotz seines nur 0,8 mm breiten Spiegels ist die Lichtmarke in 1 m Abstand noch genügend scharf. Die Registrierwalze, 50 cm Umfang, von Dokumentenpapier von 21 cm Breite bespannt, wurde über Zahnräder von einem Wechselstromsynchronometer angetrieben, verschob sich bei der Bewegung seitlich, so daß 20 Umläufe aufgezeichnet werden konnten. Registriergeschwindigkeit 100 mm pro Minute.

Der Auffänger war mit der bekannten amerikanischen Röhre FP 54 verbunden und durch einen Widerstand von 10^{12} Ohm der Firma White¹⁾ abgeleitet. Der Elektrometerröhre folgten zwei Telefunkenröhren AF 7. Sorgfältige Abschirmung der Röhren, gute Akkumulatoren und Anoden.

¹⁾ Molded Resistors der Firma S. S. White, New York, 10 East 40 th st. Die angegebene Größe des Widerstandes hat sich im Laufe dreier Jahre nicht wesentlich verändert.

batterien brachten einwandfreies Arbeiten der Verstärkerapparatur. Eine wesentliche Schwierigkeit machte dagegen die Bedingung, daß die Abscheidung der Ionen möglichst innerhalb von 0,01 Sekunden vonstatten gehen sollte. Wie ich früher ¹⁾ berechnet habe, ist die Abscheidezeit umgekehrt proportional der angelegten Spannung und der Kapazität zwischen Auffänger und Kammer, wenn die Gasfüllung und damit die Beweglichkeit der Ionen gegeben ist. Mit der Abscheidespannung wird man ungern über 1000 Volt hinausgehen. Es bleibt dann nur, entweder durch besondere Gasfüllung oder Vergrößerung der Kapazität die Ionenabscheidung zu beschleunigen. Als Gasfüllung war einfacher technischer Stickstoff von Atmosphärendruck gewählt worden, ohne daß, wie es Stetter ²⁾ vorschlägt, durch besondere Reinigung eine möglichst lange Existenz der freien Elektronen angestrebt wurde. In der Verbesserung der Gasfüllung kann künftig noch mehr geschehen. Innerhalb der großen Aluminiumhaube waren senkrechte Stäbe aus Messingrohr angeordnet, die durch Ringe verbunden waren und als Auffänger dienten, dazwischen andere in sich verbundene Messingstäbe, die an die Abscheidespannung angelegt waren. Der größte Abstand zwischen den auf 700 Volt Potentialdifferenz liegenden Stäben betrug 5 cm. Die ganze Aluminiumkuppel hatte ein Volumen von 265 Liter. Das Wandmaterial der Kuppel war Al-Blech von 1,5 mm Dicke, der Boden bestand aus dickem Leichtmetall. Im ganzen wurden 56 m Messingrohr eingebaut. Die Kapazität des Auffängers betrug 297 pF. Sehr wesentlich war die Bedingung, alle Messingstäbe durch Versteifung so starr in ihrer Lage zu fixieren, daß die Abstandsänderungen bei Erschütterungen klein genug blieben, um bei der angelegten Spannung keine merkliche Influenzwirkung zu erzeugen. Dies wurde erst nach mehreren Verbesserungen der Befestigung erreicht und nachdem die ganze Apparatur gegen Erschütterungen durch eine federnde Aufhängung geschützt war.

Wenn der Ionisationsraum, wie es hier geschieht, durch eingebrachte Gitterstäbe aufgeteilt wird, gibt es immer Orte, an denen die Feldstärke Null herrscht. Es läßt sich nun durch einfache Abschätzungen übersehen, wie groß der Anteil der Raumgebiete ist, in denen die Feldstärke kleiner ist als etwa $\frac{1}{10}$ der durchschnittlichen. Die parallelen Stäbe kann man in regelmäßiger Weise aus einem quadratischen Muster senkrecht aufgebaut denken, dann liegt immer im Mittelpunkt jedes Quadrates der Punkt mit der Feldstärke Null. Es gilt dann das logarithmische Potential, und die Feldverteilung läßt sich graphisch ermitteln. Man kann etwa rechnen,

¹⁾ G. Hoffmann, Ber. d. Sächs. Akademie 92, 133, 1940. — ²⁾ G. Stetter, Mitt. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 321a, 1933.

daß $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolumens eine Feldstärke hat, die unter $\frac{1}{10}$ der durchschnittlichen liegt. Eine genaue Abschätzung ist aber bedeutungslos, da die ganzen Vorgänge der kosmischen Strahlung so komplizierte Summeneffekte sind, daß es am einfachsten ist, Registrierungen mit verschiedenen angelegten Spannungen für die Abscheidung der Ionen durchzuführen und zu sehen, wie der Charakter der Kurven sich ändert. Einen Einblick geben hier die beiden Kurvenausschnitte Fig. 2 und 3, die mit Spannungen von 20 Volt bzw. 260 Volt durchgeführt sind. Die Abscheidezeiten für größere Ionenmengen lassen sich aus den Kurven ableiten; sie liegen für 20 Volt bei 1 bis 2 sec, für 260 Volt bei 0,1 bis 0,2 sec, für 700 Volt bei 0,03 bis 0,06 Volt. Registriergeschwindigkeit 5,9 m/Std. In einem Einzelakt gebildete Ionenmengen, deren Ladung größer ist als 250000 Elementarquanten, heben sich mit scharf definiertem Ausschlag deutlich heraus, bei kleineren Stößen wird die Statistik unsicher. Für die Ausmessung wurden die Registrierblätter mit einem Episkop auf einen Schirm 6- bis 7fach vergrößert projiziert. Ob durch Veränderung der Gasfüllung, z. B. Argon, eine weitere wesentliche Verbesserung der Abscheidezeit zu erzielen ist, müßten weitere Versuche klarstellen.

Die Resultate von 18 Registrierstunden sind in Fig. 1 eingetragen. Man sieht, daß ungefähr an der gleichen Stelle wie bei Carmichael die Kurve von der *W*-Linie nach oben abbiegt. Die Deutung liegt offenbar in der von Euler diskutierten Richtung, es handelt sich um Ionenmengen, die durch Bahnen schwerer Teilchen, in erster Linie einfache und mehrfache Protonenbahnen, erzeugt werden. Bei Vergleich mit den Eulerschen Kurvenzügen kann es sich nur um Schätzungen handeln, denn die Apparatur stand nicht im Freien, sondern im Gebäude. Die Metallteile selbst werden zu Sekundärstrahlen zwar wenig Veranlassung geben, weil die Haube aus 1,5 mm starkem Aluminiumblech gedrückt war, aber die ganze Umgebung kann den Strahlencharakter beeinflussen. Das würde am besten festzustellen sein, wenn dieselbe Apparatur im Freien unter Wetterschutz und vor allem im Hochgebirge aufgestellt wird, wie dies geplant ist.

Meßreihe II. Für die Messung größerer und entsprechend seltenerer Stöße ist eine Apparatur, die nicht wie eine Röhrenanordnung häufigerer Wartung bedarf, bequemer. Es wurde ein schnellschwingendes Elektrometer angewandt ¹⁾. Die Registriergeschwindigkeit wurde auf 0,5 m/Stunde herabgesetzt. Das Ergebnis von 435 Registrierstunden ist ebenfalls in Fig. 1 eingetragen. Der erste Punkt links ist unsicher, weil die kleinen Stöße sich

¹⁾ G. Hoffmann, Ber. d. Sächs. Akademie 92, 133, 1940.

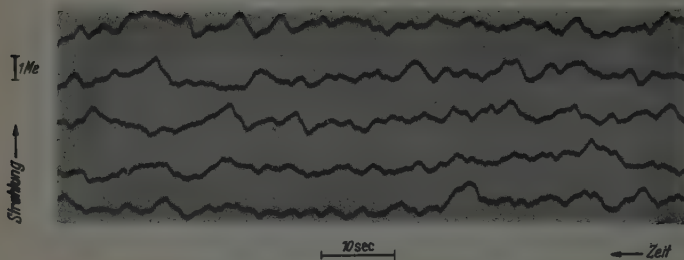


Fig. 2. Ionisationskammer mit Verstärkerapparatur.

Abscheidespannung 20 Volt. Abscheidezeit 1 bis 2 Sekunden.

Auf $\frac{1}{2}$ verkleinert; im Original 1 Me (Millionen Elementarladungen) = 5,5 mm.]

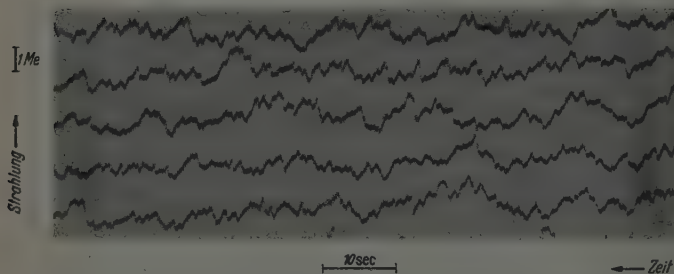


Fig. 3. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie Fig. 2, gleiche Empfindlichkeit und Registriergeschwindigkeit.

Abscheidespannung 260 Volt. Abscheidezeit 0,1 bis 0,2 Sekunden.

($\frac{1}{2}$ verkleinert; im Original 1 Me = 5,5 mm.)

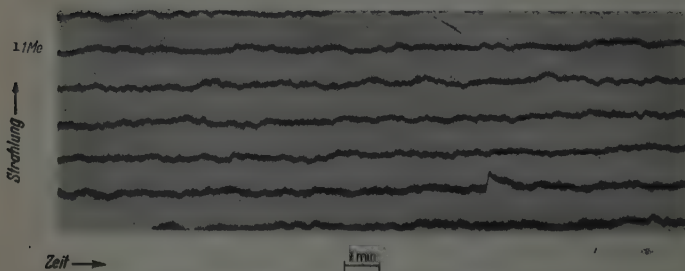


Fig. 4. Gleiche Ionisationskammer, aber einfacher Auffänger, verbunden mit Duant-Elektrometer.

Abscheidespannung 300 Volt. Abscheidezeit 1 bis 2 Sekunden.

Langsame Registrierung. Auf der Registrierung ein großer Stoß von 2 Me.
($\frac{1}{2}$ verkleinert; im Original 1 Me = 1,7 mm.)

nicht genügend bei dieser Apparatur abheben; dann folgt ein genauer festgelegtes Gebiet, in dem die Eulerschen Kurven gut angenähert werden. Die extrem großen Stöße sind nicht ganz so häufig beobachtet, wie der Kurve entsprechen würde. Hier aber ist die Zahl der Beobachtungen noch zu gering, um ein deutliches Bild zu geben. Wie der wahre Verlauf in diesem Gebiet ist, können nur Registrierungen über Monate und Jahre zeigen. Es ist das eine für die Frage der größten Energiemengen der kosmischen Strahlen bedeutungsvolle Aufgabe.

Das Elektrometer, das bei diesen Messungen eingesetzt war, arbeitet nach dem Duantenprinzip. Kurze Einstellungszeiten verlangen kleines Trägheitsmoment und geringes Gewicht der Nadel, andererseits hohe Feldstärken, um genügende elektrostatische Kräfte zur Wirkung zu bringen. Damit bei diesen Feldstärken die leichte Nadel nicht umkippt, muß sie an einem durchlaufenden vertikal gespannten Faden seitlich befestigt werden. Mit einem ähnlichen Elektrometer habe ich mich schon vor Jahren beschäftigt ¹⁾. Die Untersuchung der Eigenschaften eines solchen Instruments hatte Herr Martin Böhme in seiner Dissertation unternommen. Leider ist diese Arbeit nicht zum Abschluß gekommen ²⁾, und die Aufgabe ist zurückgestellt worden. Einen Eindruck, wie das Instrument arbeitet, gibt der Registrierkurvenausschnitt Fig. 4. Die Duantenspannung betrug ungefähr ± 145 Volt. Die hiermit erreichte Spannungsempfindlichkeit war $1 \text{ mm} = 3 \text{ mV}$, die Ladungsempfindlichkeit $1 \text{ mm} = 590\,000 \text{ EQ}$, die Dauer einer Halbschwingung $0,9$ Sekunde. Die Zurückführung der Nadel in die Nullstellung wurde durch denselben Widerstand von 10^{12} Ohm bewirkt, der in der Meßreihe I näher angegeben ist.

Die vorstehend referierten Messungen können keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Durch die Kriegszeit bedingt sind die Beobachtungen im Institutslaboratorium durchgeführt. Wenn die Absolutwerte Bedeutung haben sollen, müssen sie in einem Raum mit freier Einstrahlung gewonnen werden, wichtig ist ferner die Ergänzung durch Beobachtungen in verschiedenen Meereshöhen. Trotzdem hielt ich die Veröffentlichung in diesem Zeitpunkt für wertvoll, weil sie deutlich zeigt, wie maßgebend die Abscheidezeit die Resultate beeinflußt. Wenn es gelingt, die Abscheidezeiten noch weiter zu verkürzen und die Verstärkerapparatur um einen Faktor 5 bis 10 in der Empfindlichkeit heraufzusetzen, ohne daß Apparatstörungen die Steigerung kompensieren, so müßten auch einzelne α -Teilchen der Wandstrahlung infolge radioaktiver Verseuchung unabhängig

¹⁾ G. Hoffmann, Phys. ZS. 11, 961, 1910. — ²⁾ Martin Böhme ist am 4. August 1941 im Feldzug im Osten gefallen.

angezeigt werden. Die Zahl der α -Teilchen, die aus der Gefäßwand austreten, muß nach sonstigen Erfahrungen von gleicher Größenordnung sein wie die der Protonen. Bei schneller Abscheidung ist das zufällige Zusammentreffen von zwei α -Teilchen zu einem Doppelimpuls ganz unwahrscheinlich. Bei der bisher erreichten Abscheidung kann am linken Ende der Kurve I, II in Fig. 1 die α -Teilchenwirkung schon etwas stören. Der weitere Verlauf der Kurve aber, wo die registrierten Ionenmengen erheblich über die Ionenmenge des einzelnen α -Teilchens hinausgehen, kann nur durch Ionisation, herrührend von mehrfachen Protonenbahnen — entsprechend den „Sternen“ in der photographischen Schicht — oder von anderen schweren Kerntrümmern, gedeutet werden. Die Ausführungen, die Bagge¹⁾ kürzlich über „Kernzertrümmerung und schwere Teilchen in der kosmischen Strahlung“ gemacht hat, fügen sich mit meinen Beobachtungen gut zusammen.

Die Diskrepanzen verschiedener Beobachter über die Frage der Häufigkeit kleiner Stöße sind offenbar durch die Verschiedenheit der Abscheidungszeit bedingt.

Leipzig, Physikalisches Institut, den 5. November 1941.

¹⁾ E. Bagge, Ann. d. Phys. **39**, 512, 535, 1941.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität
Freiburg i. Br.)

Eine Gegentaktschaltung für Gleichspannungsverstärkung.

Von Frank Kerkhof.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1941.)

Es wird ein Gleichspannungsverstärker beschrieben, der unter Vermeidung hoher Anodenspannungen auf der Umwandlung der zu messenden Gleich- bzw. Niederfrequenzspannung in wechselstrommäßig leicht verstärkbare Frequenz (in diesem Falle 310 Hz) in einer Gegentaktmischstufe beruht.

Zur mehrstufigen Verstärkung von Gleichspannungen bzw. von Wechselspannungen niedrigster Frequenz dient im allgemeinen die bekannte Methode, bei der die einzelnen Verstärkerstufen durch reine Widerstandskoppelung miteinander verbunden sind. Es liegt dann das Steuergitter einer Röhre auf dem Anodenpotential der vorhergehenden. Durch diese Schaltung ist bekanntlich erstens der Nachteil einer hohen Betriebsspannung bedingt und zweitens der, daß die Spannungsschwankungen einer Stufe von der nächsten mitverstärkt werden. Das Ziel dieser Arbeit war vor allem, diese Verstärkungsmethode durch eine andere zu ersetzen. Es wurde erreicht mit Hilfe einer aus der Rundfunktechnik bekannten ¹⁾ *Gegentaktmischstufe* durch Umwandlung der zu messenden Gleich- bzw. Wechselspannung niedrigster Frequenz (0–20 Hz) in eine leicht verstärkbare Wechselspannung (hier von der Frequenz 310 Hz). Zusammen mit der Elektrometerröhre T 118 als Eingangsstufe wurde dieser Meßverstärker mit Hilfe kleinster Photoströme auf Störpegel und Frequenzabhängigkeit bei verschiedenen Eingangswiderständen von $10^8 \dots 10^{10}$ Ohm geprüft.

Zur Ausführung gelangte die in der Fig. 1 im Prinzip angegebene Mischschaltung. Von den zwei im Gegentakt arbeitenden Hexoden sind die Schirmgitter nicht eingezeichnet. An die Steuergitter G_1, G_1' wird die zu

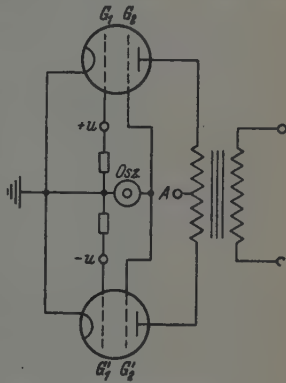


Fig. 1. Das Schaltprinzip.

¹⁾ Vgl. z. B. M. J. O. Strutt, *Moderne Kurzwellenempfangstechnik*, S. 182.

messende Spannungsdifferenz ($2u$) angelegt. Ein Niederfrequenzoszillator, der im Schaltbild nur angedeutet ist (Osz.), arbeitet mit der Spannung $U_2 = U_0 \sin \omega t$ im Takt auf die Gitter G_2, G'_2 gemeinsam. Die Anoden sind mit den Enden eines Gegentaktransformators verbunden; die Anodengleichspannung wird durch die Mittelanzapfung der Primärseite (A) zugeführt. Sekundärseitig kann ein Wechselspannungsverstärker angeschlossen werden.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß der äußere Widerstand R_a klein ist gegenüber dem dynamischen Röhrenwiderstand R_i ergibt sich der Anodenwechselstrom für die eine Hexode als die ersten Glieder einer Reihenentwicklung:

$$\mathfrak{I} = S_2 U_2 + \frac{1}{2} \left[2 \frac{\partial S_1}{\partial U_2} U_2 u + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} U_2^2 \right]$$

und für die andere Hexode:

$$\mathfrak{I}' = S'_2 U_2 + \frac{1}{2} \left[-2 \frac{\partial S'_1}{\partial U_2} U_2 u + \frac{\partial S'_2}{\partial U_2} U_2^2 \right].$$

Dabei sind S_2, S'_2 die gewöhnlichen Anodenstromsteilheiten, $\frac{\partial S_1}{\partial U_2}, \frac{\partial S'_1}{\partial U_2}$ usw. ihre partiellen Differentialquotienten nach den an die Gitter G_2 bzw. G'_2 angelegten Spannungen. Zur Berechnung der gesamten Primärspannung am Transformator ist die Differenz der Anodenwechselströme zu bilden:

$$\mathfrak{I}_A = \mathfrak{I} - \mathfrak{I}' = 2 \frac{\partial S_1}{\partial U_2} u U_0 \sin \omega t = 4 S_c u \sin \omega t,$$

wenn die Gleichheit der Röhrendaten vorausgesetzt wird. $S_c = \frac{1}{2} \frac{\partial S_1}{\partial U_2} U_0$ ist die sogenannte Mischsteilheit. Die am Transformator auftretende Sekundärspannung ist also von der Oszillatorfrequenz ω und proportional der zu messenden Spannung $2u$.

Außer dieser gibt es, rein schematisch gesehen, noch sieben ähnliche Gegentaktschaltungen, die dadurch entstehen, daß abwechselnd auch die Oszillatorspannung im Gegentakt auf G_2 und G'_2 arbeiten kann, daß andererseits die Anoden und schließlich auch die Gitter G_1 und G'_1 direkt zusammengelegt werden, d. h. im Takt arbeiten können. Es soll im folgenden kurz gezeigt werden, daß alle diese anderen Schaltungen prinzipiell unmöglich oder im Vergleich zu der beschriebenen unterlegen sind. Vier Möglichkeiten entfallen, bei denen die Oszillatorspannung und die Anoden gleichzeitig im Takt bzw. Gegentakt arbeiten, da dann nämlich die Kompensation der Oszillatorschwingung als Grundforderung nicht erfüllt ist ($\mathfrak{I}_a = 0$ für $u = 0$). Unbrauchbar ist ferner der triviale Fall, in dem beide Gitterpaare G_1 und G'_1 bzw. G_2 und G'_2 je miteinander verbunden sind, also im Takt, die

Anoden aber im Gegentakt arbeiten; beide Anodenwechselströme heben sich dann unter der gemachten Voraussetzung gleicher Charakteristiken vollständig auf. In dem weiteren Fall, in dem G_1 und G'_1 und ebenso die Anoden miteinander verbunden sind, G_2 und G'_2 aber im Gegentakt arbeiten, ergibt die Durchrechnung für $\mathfrak{I}_a = \mathfrak{I} + \mathfrak{I}'$ kein Glied mit der Meßspannung u , vorausgesetzt, daß man wieder nur die obenerwähnten ersten Glieder der Reihenentwicklung benutzt:

Übrigbleibt somit nur noch eine Schaltmöglichkeit — die auch praktisch erprobt, aber verworfen worden ist —, bei der nämlich die Meßspannungsdifferenz $2u$ wie in der Fig. 1 an die Gitter G_1, G'_1 (also im Gegentakt) angelegt wird. Im Gegensatz dazu wird aber die Oszillatorspannung im Gegentakt an G_2 und G'_2 geschaltet; die Anoden sind miteinander verbunden, so daß die Summe der Anodenwechselströme durch den Ausgangstransformator fließt. Für diese ergibt sich, unter den gleichen Voraussetzungen wie oben,

$$\mathfrak{I}_A = \mathfrak{I} + \mathfrak{I}' = 4S_2 u \sin \omega t - \frac{1}{2} \frac{\partial S_2}{\partial U_2} U_0^2 \cos 2\omega t.$$

Es tritt hier also noch ein von u unabhängiges und daher nicht kompensierbares, zusätzliches Störglied von der Frequenz 2ω auf, das nur durch starke Siebung zu beseitigen wäre. Wegen der hierbei zu überwindenden Schwierigkeiten wurde daher auch diese Schaltung nicht weiter entwickelt.

Von den acht Gegentaktschaltungen erweist sich also die erste (Fig. 1) schon dann als die vorteilhafteste, wenn man nur die Anodenstromsteilheiten und ihre ersten Ableitungen berücksichtigt. Man erkennt aber leicht, daß für die erste Gegentaktschaltung auch bei Weiterentwicklung der Reihen die Differenz der Anodenströme keine Glieder ohne u , sondern nur solche mit u^{2n-1} enthalten kann. Es ist dadurch — die Gleichheit der Charakteristiken beider Röhren natürlich vorausgesetzt — die Bedingung der völligen Kompensierbarkeit erfüllt ($\mathfrak{I}_A = 0$ für $u = 0$). Stimmen die Steilheiten S_2 bzw. ihre Differentialquotienten nach der Gitterspannung U_2 für beide Röhren nicht genau überein, so treten nach der Mischung trotzdem unkompensierbare Oberschwingungen auf, die technisch nur durch Siebung zu unterdrücken sind.

In der *praktischen Schaltung* (Fig. 2) wird der Oszillator von den parallelgeschalteten Triodenteilen zweier CCH 1-Verbundröhren gebildet. Seine Frequenz beträgt etwa 810 Hz. Die Niederfrequenz wurde gewählt, um am Ausgang einer weiteren, nicht eingezeichneten Endstufe auch mit einem Lautsprecher als Nullinstrument arbeiten zu können. Die Amplitude des

Oszillators, die an einer besonderen Ausführung (I) des Apparates gemessen werden kann, beträgt rund $7,5 \text{ V}_{eff}$. Für den Ausgang der Mischstufe ist ein Gegentakttransformator (Görler) benutzt worden. Auf Resonanz wird er mit einem Drehkondensator abgestimmt, der gleichzeitig eine Veränderung der Verstärkerempfindlichkeit ermöglicht.

Es schließt sich eine Stufe mit der Pentode CF 7 und einem mit einer Zusatzkapazität abgestimmten Resonanztransformator im Ausgang an,

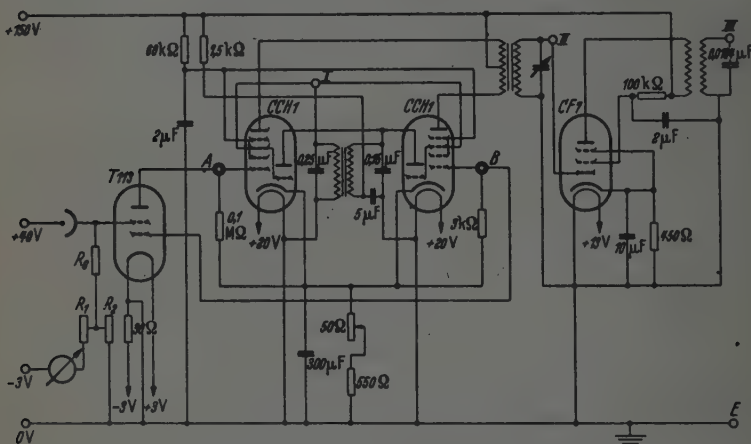


Fig. 2. Praktisches Schaltbild des Gleichspannungsverstärkers.

für den eine Spezialausführung erforderlich war. Benutzt man nämlich einen normalen, auch durch Zusatzkapazitäten auf die Oszillatorfrequenz abgestimmten Niederfrequenztransformator im Ausgang der CF 7-Stufe, so treten trotz der Abstimmung größere, unkompensierbare Oberschwingungen der Oszillatorfrequenz auf, die bei der hohen Verstärkung in der Gegentakt- und nachfolgenden Verstärkerstufe (über $2 \cdot 10^4$) durch die Ungleichheit der CCH 1-Charakteristiken bedingt sind¹⁾. Zur Veranschaulichung der mit dem Spezialtransformator erzielten Siebung ist die gemeinsame Resonanzkurve des Ausgangstransformators der Gegentaktstufe und des Resonanztransformators der Verstärkerstufe in Fig. 3 angegeben. Sie wurde mit einer der beiden CCH 1-Röhren, dem Gegentakttransformator und der nachfolgenden Resonanzverstärkerstufe auf-

¹⁾ Obwohl besonders ausgewählte, von der Firma Telefunken uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellte Röhren verwendet wurden.

genommen. Die Halbwertsbreite beträgt 40 Hz. Nach einer genaueren Messung wird die erste Oberschwingung (2ω) bis auf 1% der Grundschwingung unterdrückt.

Die Wechselfspannung kann vor und nach der CF 7-Verstärkerstufe an den Ausführungen II und III des Apparates am besten mit einem Kathodenstrahloszillographen gemessen und analysiert werden. Es besteht die Möglichkeit, außerdem an die letzte Stufe noch eine, in der Fig. 2 nicht eingezeichnete Ausgangsstufe oder weitere Verstärkerstufen anzuschließen, um Lautsprecher oder Outputmeter als Meßinstrumente zu benutzen. Der gesamte Gleichspannungsbedarf beträgt nur etwa 150 Volt.

Die Schaltung wurde mit Hilfe kleiner Photoströme niedrigster Frequenz bei gleichzeitiger Verwendung hoher Gitterableitwiderstände bis zu 10^{10} Ohm geprüft. Da diese — vor allem des hohen Gitterstromes wegen — nicht direkt an die Mischröhren geschaltet werden können, wurde die Elektrometerröhre T 113 zur Anpassung verwendet. Ihre Anode ist mit dem Steuergitter (A) der einen, ihr Raumladegitter mit dem Steuergitter (B) der anderen CCH 1-Röhre verbunden. Die Anoden- bzw. Raumladegitterspannung wird von der automatischen Gittervorspannung des Oszillatorgitters der CCH 1-Mischstufe geliefert. Die in dem Widerstand R_g auftretenden Gleichspannungen können mit Hilfe der Widerstände R_1 und R_2 meßbar kompensiert werden.

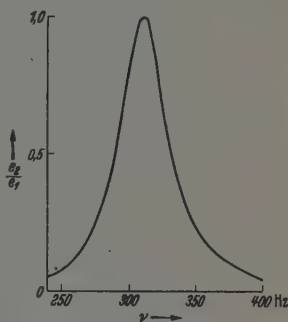


Fig. 3. Resonanzkurve des Verstärkers.

Die *Empfindlichkeit* der Gesamtschaltung, gemessen mit einem Kathodenstrahloszillographen durch das Verhältnis der effektiven Wechselfspannung am Ausgang III gegenüber einer angelegten Gleichspannung am Eingang der T 113, beträgt für $R_g : 10^8 \dots 10^{10}$ Ohm rund $45 V_{eff}$ je 1 mV, am Ausgang II hinter der Mischstufe rund $0,12 V_{eff}$ je 1 mV. Die durch nicht kompensierbare Oberschwingungen bedingte Nullpunktungenauigkeit ist, auf die Eingangsspannung umgerechnet: $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ V, und die kurzfristige Nullpunktsschwankung bei Betrieb mit einem stabilisierten Netzanschlußgerät für $R_g : 10^8 \dots 10^{10}$ Ohm etwa $\pm 2 \dots 5 \cdot 10^{-5}$ V, die in der Größenordnung der thermostatischen bedingten mittleren Grenzspannung \bar{u} an der Eingangskapazität liegt. Für ein trägheitsloses Anzeigeelement, wie den Kathodenstrahloszillographen, ergibt sich \bar{u} nämlich aus der Be-

ziehung $\bar{u}^2 = \frac{kT}{C}$ zu $\bar{u} = \pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ V. Die langsamen Nullpunktschwankungen können allerdings entsprechend der Änderungen der Betriebsspannung größer sein. Die Proportionalität zwischen Wechsel- und Gleichspannung wurde im Bereich von 10^{-4} — 10^{-3} V besonders geprüft und innerhalb der Meßgenauigkeit bestätigt.

Mit Hilfe einer Sinusblende und rotierender Sektoren wurde dann noch das auf die Photozelle fallende Licht nachweisbar sinusförmig moduliert und damit die Frequenzabhängigkeit des Verstärkers geprüft. Hinter der Mischstufe (bei II) ist sie praktisch allein durch die Zeitkonstante $R_p C$ des

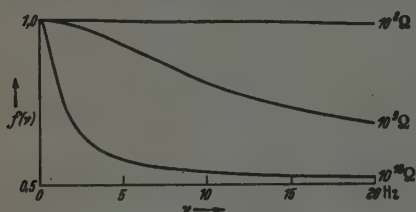


Fig. 4. Frequenzabhängigkeit des Eingangs.

Gitterableitwiderstandes und der unvermeidbaren Schaltkapazität im Eingang bedingt. Die in Fig. 4 gezeichneten, theoretischen Kurven für $10^8 \dots 10^{10}$ Ohm und eine Parallelkapazität von 20 pF sind innerhalb der Ablesegenauigkeit des Kathoden-

strahloszillographen experimentell bestätigt worden. Bei Gitterableitwiderständen bis zu 10^8 Ohm arbeitet der erste Teil des Verstärkers zwischen 0 und 20 Hz, somit praktisch frequenzunabhängig. Für höhere Frequenzen nähert sich die im Ausgang gemessene Wechselspannung asymptotisch einem Grenzwert, der 50% der Spannung für Gleichlicht beträgt. — Es ergab sich hierdurch auch eine Methode, die Schaltkapazität der Photozellenschaltung ohne verändernden Eingriff auf mindestens 10% genau zu bestimmen.

Die Frequenzabhängigkeit des gesamten Verstärkers läßt sich gemeinsam aus der des Eingangs (Fig. 4) und der Resonanzkurve des Verstärkers (Fig. 8) unter Berücksichtigung der bekannten trigonometrischen Formel:

$$\cos \omega_1 t \cdot \cos \omega_2 t = \frac{1}{2} [\cos (\omega_1 + \omega_2) t + \cos (\omega_1 - \omega_2) t]$$

bestimmen. Ist die zu messende Frequenz größer als etwa 5 Hz, so müssen zur Vermeidung eines Empfindlichkeitsverlustes die Resonanzkreise noch besonders auf $\omega_1 + \omega_2$ bzw. $\omega_1 - \omega_2$ abgestimmt werden.

Für das stete Interesse und manchen wertvollen Ratschlag bei der Durchführung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. R. Mecke auch an dieser Stelle danken.

Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen.

Teil III. Übergang zu kontinuierlichem Potentialverlauf.

Von Kurt Artmann in Hamburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941.)

Ersetzt man den bisherigen stufenförmigen Potentialverlauf durch einen stetigen Anstieg (Abschnitt 1), so bleibt die theoretische Dellenbreite nach wie vor weit unter dem beobachteten Wert. Die theoretische Dellentiefe stimmt zwar bei flachem Einfall, aber nicht bei steilerem Einfall mit der beobachteten Dellentiefe überein (Abschnitt 3). Der Grund für diese Diskrepanz liegt in der Nichtberücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Atomstrahl, wie in Teil IV gezeigt wird. Ferner wird in Abschnitt 4 der Zusammenhang zwischen den bisher verwendeten wellenoptischen Gedankengängen und der Schrödinger-Theorie hergestellt.

1. Nachweis, daß die Formeln (2, 225)¹⁾ bis (2, 307) sowie (2, 403) gültig bleiben.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß in Wahrheit die van der Waals'schen Attraktionskräfte nicht streng an der Stelle $z = H$ konzentriert sind, sondern innerhalb eines kleinen Intervalles in der Nähe dieser Stelle wirken, so hat man den Potentialsprung an der Stelle $z = H$ durch ein kleines Gebiet \mathcal{G} mit stetig veränderlichem Potential zu ersetzen. Genauer präzisiert soll das Potential $U(x, y, z)$ der auf das He-Atom wirkenden Kraft die folgende Gestalt haben: 1. das Potential steigt nach wie vor an der Fläche (1, 101)²⁾ unendlich steil an; 2. im übrigen ist das Potential eine reine Funktion $U(z)$ von z mit den beiden Eigenschaften:

a) $U(z) = U_0 = \text{const} < 0$ für

$$A \cdot \{\cos(2\pi x/a) + \cos(2\pi y/a)\} < z < L_2 \text{ mit } L_2 > 2A;$$

b) $U(z) = 0$ für $z > L_1$, wobei L_1 und L_2 zwei Konstanten sind, die nach Fig. 1 die Bedingung $L_2 < H < L_1$ erfüllen.

Die Art des Anstiegs von $U(z)$ im Intervall $L_2 < z < L_1$ ist völlig beliebig. Bis auf den Energieaustausch zwischen dem Kristall und dem auf fallenden He-Atom kommt man mit diesen vereinfachenden Annahmen den

¹⁾ Formelnummern, deren erste Ziffer „2“ lautet, beziehen sich auf Teil II dieser Arbeit: K. Artmann, ZS. f. Phys. **118**, 624, 1942. — ²⁾ Formelnummern, deren erste Ziffer „1“ lautet, beziehen sich auf Teil I dieser Arbeit: K. Artmann, ZS. f. Phys. **118**, 659, 1942.

wirklichen Verhältnissen zweifellos sehr nahe. Vom Standpunkt der Optik unterscheidet sich das neue Kristallmodell von dem bisher verwendeten allein dadurch, daß die ebene Trennfläche der beiden Medien durch ein von den Ebenen $z = L_1$ und $z = L_2$ begrenztes Gebiet \mathfrak{G} mit stetig in z -Richtung veränderlichem Brechungsindex ersetzt wurde.

Wie aus der Optik bekannt ist, reflektiert \mathfrak{G} eine aus einem der beiden Medien auffallende ebene Welle, teils als ebene Welle in dieses Medium zurück, teils läßt \mathfrak{G} sie als ebene Welle in das andere Medium derartig ein-

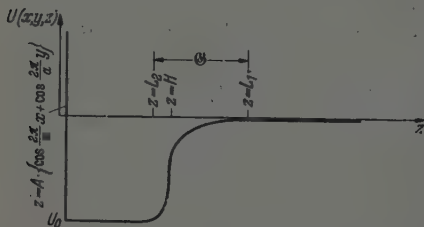


Fig. 1. Kontinuierliche Potentialschwelle zwischen $z = L_2$ und $z = L_1$ an Stelle des Potentialsprungs bei $z = H$.

tretenden, daß reflektierte und durchgehende Welle genau dieselben Wellenvektoren haben wie bei Durchgang und Reflexion an der ebenen Trennfläche. Im stationären Zustand treten daher in den beiden Medien des neuen Kristallmodells ebene Wellen mit denselben aus (1, 303). (1, 304), (1, 305) ¹⁾ zu ent-

nehmenden Wellenvektoren \mathfrak{k}_{mn} , \mathfrak{g}_{mn} , \mathfrak{g}_{mn} auf wie beim alten Kristallmodell in Fig. 6 von Teil I. Ihre komplexen Amplituden sollen auch jetzt wieder a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} genannt werden. Das Verhalten der Wellen innerhalb \mathfrak{G} interessiert zunächst nicht näher. Der wesentliche Unterschied gegenüber dem alten Kristallmodell besteht darin, daß die komplexen Amplituden der bei Reflexion und Durchgang einer ebenen Welle an \mathfrak{G} entstehenden durchgehenden und reflektierten ebenen Wellen formelmäßig nicht mehr durch (1, 409) dargestellt werden. Die an \mathfrak{G} auftretenden Durchgangs- und Reflexionsamplituden, die auch hier wieder d_{mn} , D_{00} , r_{mn} , R_{00} heißen sollen, werden exakt dadurch definiert, daß in Abschnitt 4, a von Teil I überall das Wort ebene Trennfläche durch \mathfrak{G} ersetzt wird. Eine gebrauchsfertige Formel für diese neuen Größen, die durch vorgegebenen Potentialverlauf (Anstieg des Brechungsindex) völlig bestimmt sind, und die deshalb als bekannt vorausgesetzt werden sollen, erhält man im allgemeinen nicht. Dem Verfasser ist nur im speziellen Falle (3, a08) ²⁾ eine verwendbare Formel (3, a10) bekannt, die in Abschnitt 2 auch benutzt wird. Es leuchtet aber ein, daß auch diese neuen Größen

¹⁾ Siehe Anm. 2, S. 49. — ²⁾ Die Formeln des Anhangs werden durch vorgesetztes a bezeichnet.

die Energiesätze (1, 405) bis (1, 408) befriedigen und daß ferner zwischen diesen neuen Größen und den neuen a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} wieder die drei fundamentalen Beziehungen (2, 101), (2, 102), (2, 103)¹⁾ bestehen. Das letztere sieht man ein, wenn man in der Herleitung dieser Beziehungen überall das Wort ebene Trennfläche durch \mathfrak{G} ersetzt und unter den in diesen Formeln auftretenden Amplituden die neuen Größen versteht. Die a_{mn} befriedigen selbstverständlich automatisch den Energiesatz (1, 306). Da die a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} durch (2, 101), (2, 102), (2, 103) eindeutig bestimmt waren, und da aus (2, 101), (2, 102), (2, 103) die Herleitung der Endformeln (2, 225) bis (2, 307) sowie (2, 403) ohne Benutzung der speziellen Werte (1, 409) gelang, sondern nur unter Verwendung von Eigenschaften, die sicher auch den neuen d_{mn} , D_{00} , r_{mn} , R_{00} zukommen, so gelten, ohne daß die konkreten Werte dieser neuen Größen bekannt sind, die aus (2, 101), (2, 102), (2, 103) in Teil II hergeleiteten Endformeln (2, 225) bis (2, 307) sowie (2, 403) und Zwischenergebnisse auch im Falle des kontinuierlich ansteigenden Brechungs-exponenten, wenn in diesen Formeln unter d_{mn} , D_{00} , r_{mn} , R_{00} die auf kontinuierlichen Anstieg bezüglichen Reflexions- und Durchgangsamplituden verstanden werden.

Daher ist auch jetzt bei schwacher Wellung A der Fläche (1, 101) die Intensität des regulär reflektierten Strahles $|a_{00}|^2 \sim 1$, mit Ausnahme des Falles $r_{10} \sim -1$, in welchem eine Delle auftritt. Eine Ausnahme von der Allgemeingültigkeit der Zwischenrechnung bildet scheinbar (2, 219), weil ihr Beweis nur unter Benutzung von (1, 409) gelang. In (3, a01) bis (3, a07) wird jedoch auch die Allgemeingültigkeit von (2, 219) nachgewiesen.

Die Bedingung $r_{10} = -1$ spaltet sich auch jetzt wieder in die beiden Bedingungen $|r_{10}| = 1$, $q_{10} = (2\nu + 1) \cdot \pi$ mit ganzem ν auf, die genau wie (1, 503), (1, 504) gedeutet werden, wenn man in der Diskussion dieser Formeln stets ebene Trennfläche durch \mathfrak{G} ersetzt. Da jetzt r_{10} nicht mehr aus (1, 409) entnommen werden darf, so liefert zunächst (1, 506) nicht mehr den theoretischen Dellenort. Da aber die Verallgemeinerung der zu Fig. 11 von Teil I gehörigen Betrachtungen zeigt, daß auch jetzt noch r_{10} nur von der z -Komponente g_{10} (bzw. k_{10}) des Wellenvektors g_{10} (bzw. k_{10}) abhängt, und da g_{10} nach (1, 103) und der auf (1, 506) folgenden Bemerkung bei Variation von $\mathfrak{f}^{(e)}$ als reine Funktion von $k_z^2 - (4\pi/a) \cdot k_x$ aufgefaßt werden kann, so ist auch r_{10} und daher speziell q_{10} bei einer Variation von $\mathfrak{f}^{(e)}$ eine reine Funktion der einen Variablen $k_z^2 - (4\pi/a) \cdot k_x$. Daher ist (1, 504)

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 49.

dann erfüllt, wenn diese Variable einen festen, nicht näher bekannten, von $f^{(s)}$ unabhängigen Wert annimmt, der wegen (1, 503) die Zusatzbedingung $k_z^2 - (4\pi/a) \cdot k_x < (2\pi/a)^2$ erfüllen muß. Die Theorie stimmt also hinsichtlich des Dellenortes auch jetzt mit den Experimenten überein.

2. Die Reflexionsamplitude r_{mn} .

Solange konkrete Angaben über die zwischen $z = L_1$ und $z = L_2$ befindliche kontinuierlich ansteigende Potentialschwelle der Fig. 1 fehlen, können aus den verallgemeinerten Formeln (2, 225) bis (2, 307) keine konkreten Endformeln für die Dellengestalt hergeleitet werden, weil die in (2, 225) bis (2, 307) auftretenden Größen r_{mn} , R_{00} , d_{mn} , D_{00} , die sicher von der speziellen Art der nach rechts ansteigenden Potentialschwelle abhängen, zunächst unbekannt sind. Deshalb wird hier die Annahme gemacht, daß sich diese Potentialschwelle einer Materiewelle gegenüber verhält wie die spezielle Potentialschwelle (3, a08), wenn die Intervalle $L_1 - L_2$ und $5B$, längs derer in beiden Fällen die Potentiale merklich ansteigen, einander gleichgesetzt werden. Im vorliegenden Falle von LiF- und He-Strahlen ist zwar der numerische Wert $L_1 - L_2$ zunächst auch nicht bekannt. Um trotzdem eine auf die Sternschen Versuche anwendbare Formel für die Dellentiefe zu erhalten, wird die in Fig. 6 enthaltene Annahme

$$L_1 - L_2 \sim 5B \sim \frac{2}{3} \cdot H \quad (3, 201)$$

gemacht, die damit begründet werden soll, daß dies bei spezieller Wahl der Morsefunktion

$$U(z) = -U \{ e^{-2\pi(z-b)} - 2e^{-\pi(z-b)} \}$$

als Potentialverlauf der Fall wäre, die bei vielen theoretischen Untersuchungen betreffend van der Waalssche Attraktionskräfte als spezieller Potentialverlauf verwendet wird.

Wegen (1, 601), (3, 201) wird numerisch

$$B = \frac{2}{15} \cdot H = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm.} \quad (3, 202)$$

Durch Einsetzen von (3, 202) in (3, a08) erkennt man, daß in der Nähe von $z = 0$ praktisch $V(z) = U_0 = \text{konstant}$ ist. Diese Eigenschaft ist ersichtlich Voraussetzung dafür, daß (3, a08) als spezielle Potentialschwelle in Fig. 1 gewählt werden darf.

Mit diesen Annahmen wurde die komplexe Reflexionsamplitude $r_{mn} = |r_{mn}| e^{i\varphi_{mn}}$ der speziellen Potentialschwelle (3, a08) für den Fall

$g_{mn}^2 > 0$, $k_{mn}^2 > 0$ (d. h. keine Totalreflexion) als Funktion von B in (3, a 14), (3, a 22) berechnet. Es ergab sich

$$|r_{mn}| = e^{-2k_{mn}B}; \quad (3, 203)$$

$$\varrho_{mn} = 2 \cdot g_{mn} H + 2 \{2 g_{mn} B - \arctg (2 g_{mn} B)\}. \quad (3, 204)$$

Die Formeln (3, 203), (3, 204) sollen nun diskutiert und umgeformt werden: In (3, 203) kann nach (1, 104) die z -Komponente k_{mn} mittels

$$k_{mn} = k \cdot \sin \zeta_{mn} \quad (3, 205)$$

durch den Winkel ζ_{mn} des Vektors \mathbf{k}_{mn} gegen die Gitterebene ausgedrückt werden. Daher wird

$$|r_{mn}| = e^{-2\pi k \cdot B \cdot \sin \zeta_{mn}}. \quad (3, 206)$$

Wegen (1, 603), (3, 201) wird numerisch $4 \cdot \pi \cdot k \cdot B \sim 40$. Daher ergibt sich aus (3, 206)

$$\left. \begin{aligned} |r_{mn}| &= e^{-20 \cdot \sin \zeta_{mn}}, \\ |r_{mn}|^2 &= e^{-40 \sin \zeta_{mn}} \end{aligned} \right\} \quad (3, 207)$$

(siehe Fig. 2). Ein Vergleich von (3, 207) mit (2, 310) zeigt bei wachsendem ζ_{mn} ein viel schnelleres Abfallen des neuen Reflexionskoeffizienten $|r_{mn}|^2$

vom Werte 1 für $\zeta_{mn} = 0$ als des entsprechenden Reflexionskoeffizienten beim unstetigen Potentialsprung. Der Wert des letzteren wurde aus Fig. 5 von Teil II zwecks Vergleich mit (3, 207) als gestrichelte Kurve in Fig. 2 übertragen.

Da (3, 207) nur für $0^\circ < \zeta_{mn} < 5^\circ$ praktisch nicht verschwindet, so darf man in (3, 207) den $\sin \zeta_{mn}$ durch ζ_{mn} ersetzen und erhält

$$|r_{mn}| = e^{-20 \zeta_{mn}} \quad \left(0 \leq \zeta_{mn} < \frac{\pi}{2}\right), \quad (3, 208)$$

wie in (3, 212) benutzt werden wird.

In (3, 204) ist der Term $2 \cdot g_{mn} \cdot H$ nach (1, 409) die Phase der bisher verwendeten Reflexionsamplitude im Spezialfall $B = 0$ (d. h. unstetiger Potentialsprung). Der zweite Term $2 \{2 g_{mn} B - \arctg (2 g_{mn} B)\}$, der wegen $g_{mn} B > 0$ auch > 0 ist, gibt an, um wieviel ϱ_{mn} im allgemeinen Fall $B \neq 0$ größer ausfällt als im Spezialfall $B = 0$.

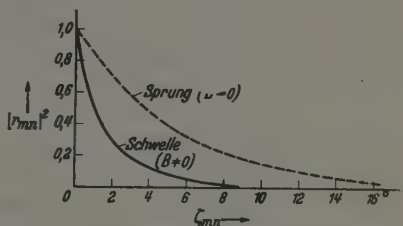


Fig. 2. Reflexionsvermögen eines unstetigen Potentialsprungs ($B = 0$) und einer stetig ansteigenden Potentialschwelle ($B \neq 0$).

Durch Einsetzen von (3, 205) in die aus (1, 303), (1, 305) folgende Formel

$$g_{mn} = \sqrt{g^2 - k^2 + k_{mn}^2}$$

ergibt sich

$$g_{mn} = \sqrt{g^2 - k^2 + k^2 \sin^2 \zeta_{mn}} = \sqrt{g^2 - k^2 \cos^2 \zeta_{mn}}. \quad (3, 209)$$

Setzt man (3, 209) in (3, 204) ein, so erhält man schließlich die Phase ϱ_{mn} als Funktion des Winkels ζ_{mn} :

$$\begin{aligned} \varrho_{mn}(\zeta_{mn}) = & 2 \sqrt{g^2 - k^2 \cos^2 \zeta_{mn}} \cdot H + \\ & + 2 \{ 2 \sqrt{g^2 - k^2 \cos^2 \zeta_{mn}} \cdot B - \arctan (2 \sqrt{g^2 - k^2 \cos^2 \zeta_{mn}} B) \}. \end{aligned} \quad (3, 210)$$

Da innerhalb des kleinen Intervalls $0^\circ < \zeta_{mn} < 5^\circ$, in welchem $|r_{mn}|$ nach Fig. 2 nicht praktisch verschwindet, die Funktion $\varrho_{mn}(\zeta_{mn})$ nach (3, 210) praktisch gleich $\varrho_{mn}(0)$ ist, so ist innerhalb dieses kleinen Winkelbereiches

$$\begin{aligned} \varrho_{mn}(\zeta_{mn}) \sim \varrho_{mn}(0) = & 2 \sqrt{g^2 - k^2} \cdot H + \\ & + 2 \cdot \{ 2 \sqrt{g^2 - k^2} B - \arctan (2 \sqrt{g^2 - k^2} \cdot B) \}. \end{aligned} \quad (3, 211)$$

Die Reflexionsamplitude $r_{mn} = |r_{mn}| \cdot e^{i\varrho_{mn}}$ ist nach (3, 208), (3, 211) für LiF- und He-Strahlen im Falle, daß keine Totalreflexion vorliegt:

$$r_{mn} = e^{-20 \zeta_{mn} + i \varrho_{mn}(0)} \quad (3, 212)$$

mit $\varrho_{mn}(0)$ aus (3, 211).

Während beim unstetigen Potentialsprung ($B=0$) auf Grund der beobachteten Dellenorte (1, 105), (1, 106) nach (3, 210), (1, 601) $\varrho_{mn}(0) = 2 (g^2 - k^2)^{1/2} \cdot H = 4,3 \cdot \pi$ völlig festgelegt war, so ist wegen des zweiten, stets > 0 ausfallenden Summanden in (3, 211) beim kontinuierlichen Anstieg $\varrho_{mn}(0) > 4,3 \cdot \pi$. Unter Zugrundelegung der numerischen Werte (1, 601), (3, 202) erhält man aus (3, 211) numerisch $\varrho_{mn}(0) = 4,9 \cdot \pi$, also praktisch $\cos \varrho_{mn}(0) = -1$. Die Phase $\varrho_{mn}(0)$ fällt nach (3, 211) um so größer als $2 \cdot (g^2 - k^2)^{1/2} \cdot H = 4,3 \pi$ aus, je größer das Intervall $5 \cdot B$ ist, innerhalb dessen der rechte Potentialzweig vom Werte $U_0 < 0$ zum Werte 0 ansteigt. Es liegt nahe, anzunehmen, daß r_{mn} auch dann noch praktisch die Gestalt (3, 212) hat, wenn der kontinuierliche Anstieg des rechten Potentialzweiges nicht mehr genau durch die spezielle Funktion (3, a 08), sondern durch eine Funktion von sehr ähnlichem Bau gegeben ist. Das wesentliche Ergebnis dieser Betrachtungen ist, daß man kontinuierlich ansteigende Potentialverläufe von dem in Fig. 1 gezeichneten Typus angeben kann, deren Tiefen $(\hbar^2/2 \cdot m_{\text{He}}) \cdot (g^2 - k^2)$ und mittlere Breiten H mit den Werten (1, 601) übereinstimmen, und deren $\cos \varrho_{mn}(0) \sim -1$ sind. Die

theoretische Tiefe der Dellen bei flachem Einfall wird entscheidend davon abhängen, ob $\cos \varrho_{mn}(0) \sim -1$ ist oder nicht.

3. Die Gestalt der Dellen.

Zwecks Anwendung der Formeln (2, 225) bis (2, 307) für die Dellentiefe auf den Fall eines kontinuierlichen Potentialanstiegs führe man die Bezeichnung

$$P_{mn} = \frac{1 - r_{mn} r_{mn}^*}{|1 + r_{mn}|^2} \quad (3, 301)$$

ein. Durch Einsetzen von (3, 212) in (3, 301) erhält man speziell P_{00} als Funktion des Einfallswinkels ζ ($= \zeta_{00}$):

$$P_{00} = \frac{1 - e^{-40\zeta}}{1 + 2 \cdot \cos \varrho(0) e^{-20\zeta} + e^{-40\zeta}}, \quad (3, 302)$$

wobei der Einfachheit halber $\varrho_{00}(0) = \varrho(0)$ gesetzt wurde. $\varrho(0)$ ist nach Definition die Phasenverschiebung, die eine im zweiten Medium unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion gegen \mathfrak{G} laufende Welle in einem beliebigen Punkte der Ebene $z = 0$ gegenüber ihrer an \mathfrak{G} entstandenen Reflexionswelle hat. Die Funktion P_{00} ist in Fig. 3 für verschiedene Werte des Parameters $\varrho(0)$ aufgezeichnet.

Unter Einführung der Größen P_{mn} aus (3, 301) nimmt (2, 307) die Form

$$\tau = \frac{g_{00}}{g_{1-1}} \cdot \frac{P_{00}}{P_{1-1}} \quad (3, 303)$$

an. Da aus (1, 603) folgt, daß im Sternschen Beob-

achtungsintervall $\zeta_{1-1} > 50^\circ$ ist, so ist nach Fig. 2: $r_{1-1} = 0$, und daher nach (3, 301): $P_{1-1} = 1$. Daher vereinfacht sich (3, 303) auf

$$\tau = \frac{g_{00}}{g_{1-1}} \cdot P_{00}. \quad (3, 304)$$

Der Quotient g_{00}/g_{1-1} ist eine mit dem Einfallswinkel $\zeta_{00} = \zeta$ langsam veränderliche Funktion, die für beide Dellen praktisch dieselbe Gestalt hat, und die auf Grund von (1, 603), (1, 105), (1, 106) in Fig. 4 aufgezeichnet wurde.

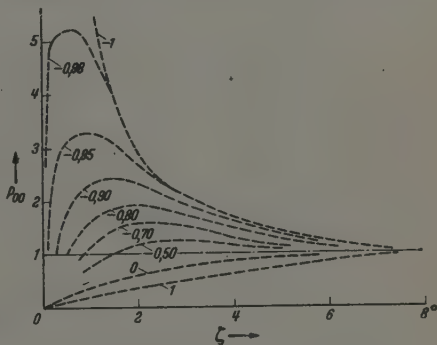


Fig. 3. P_{00} als Funktion von ζ bei verschiedenen Werten des Parameters $\cos \varrho(0)$.

Nach (2, 806) erhält man flache Dellen für $\tau \gg 1$ und $\tau \ll 1$; tiefe Dellen für $\tau \sim 1$. Faßt man den Begriff tiefe Dellen etwas weiter, und versteht darunter Dellen, für die $J_{00} < 1/9$ ist, so treten

auf. tiefe Dellen für $1/2 < \tau < 2$ (3, 305)

Bei steilerem Einfall als $\zeta \sim 5^\circ$ ist nach Fig. 3: $P_{00} = 1$. Daher wird nach (3, 304): $\tau = g_{00}/g_{1-1}$ von $\varrho(0)$ unabhängig und liegt nach Fig. 4 im Intervall $1/2 < \tau < 2$; d. h. man erhielte theoretisch tiefe Dellen, was selbst unter Beachtung der mangelnden Monochromasie (Abschnitt 7 von Teil I) nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Nach Teil IV liegt der Grund in der Nichtberücksichtigung des Energieaustausches zwischen Kristall und auffallendem Teilchen.

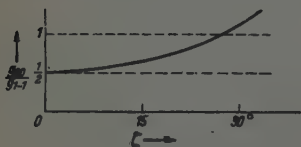


Fig. 4. g_{00}/g_{1-1} als Funktion von ζ .

Bei flachem Einfall ($g_{00}/g_{1-1} \sim 1/2$ nach Fig. 4) wird nach (3, 304)

$$\tau = \frac{1}{2} \cdot P_{00}. \quad (3, 306)$$

Hier hängt nach Fig. 3 die Dellentiefe entscheidend vom Werte von $\varrho(0)$ ab.

Die Bedingung (3, 305) für tiefe Dellen lautet nach (3, 306): $1 < P_{00} < 4$. Sie ist z. B. für $\zeta = 20^\circ$ nach Fig. 3 für Phasen $\varrho(0)$ mit $-0,96 < \cos \varrho(0) < -0,8$ erfüllt, d. h. für

$$(2\nu + 1,1)\pi < \varrho(0) < (2\nu + 1,4)\pi$$

und $(2\nu + 0,6)\pi < \varrho(0) < (2\nu + 0,9)\pi$ mit ganzem ν . (3, 307)

Etwas summarisch ausgedrückt fallen nach (3, 307) die Dellen bei flachem Einfall nur dann tief aus, wenn $\varrho(0)$ weit entfernt von den Stellen $\varrho(0) = 2\nu\pi$ mit ganzen ν liegt. Da anschließend an (3, 212) gezeigt worden war, daß im Falle von LiF- und He-Strahlen die Größe $\varrho(0) \sim 4,9 \cdot \pi$ ist und somit (3, 307) befriedigt, so sind die von Stern beobachteten tiefen Dellen bei flachem Einfall vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie verständlich gemacht. Durch die Betrachtungen von Teil IV wird die Ungleichung (3, 307) noch bedeutend verschärft werden.

Die theoretische Dellenbreite bleibt unberührt von Obigem wie in (2, 315): $\Delta\varphi = 1/10^\circ$ weit unter dem beobachteten Wert.

4. Eigenfunktionen und Eigenwerte der Potentialmulde $U(z)$.

Obwohl das vorliegende Problem rein wellenoptisch behandelt werden könnte, soll trotzdem einiges über den Zusammenhang mit der Schrödingerschen Theorie gesagt werden, weil hierdurch Anschluß an die Be-

trachtungen von Lennard-Jones gewonnen wird: Die Superposition der in (1, 0)-Richtung des zweiten Mediums auf- und abwärts laufenden ebenen Wellen

$$b_{10} e^{i(g'_{10} z)} + c_{10} e^{i(g_{10} z)} = c_{10} (r_{10} e^{i(g'_{10} z)} + e^{i(g_{10} z)})$$

der Fig. 11 von Teil I ergibt nur dann eine in z -Richtung stehende Welle

$$\psi = 2i c_{10} e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a}\right)x + k_y y\right\}} \cdot \sin g_{10} \cdot z$$

mit Schwingungsknoten in $z = 0$, wenn $r_{10} = |r_{10}| e^{i\varphi_{10}} = -1$ ist. Dies kann nur für einige wenige diskrete Werte von g_{10} [bzw. $k_{10} = (g_{10}^2 - g^2 + k^2)^{1/2}$] eintreten, nämlich für diejenigen Werte $g_{10} < (g^2 - k^2)^{1/2}$, für die das aus (3, 204) zu entnehmende $\varrho_{10} = (2\nu + 1)\pi$ mit ganzem ν ist. Im ersten Medium klingt die Welle wie $e^{ik_{10}z}$ ($k_{10}^2 < 0$) ab, während über ihr Verhalten innerhalb \mathfrak{G} nur soviel gesagt werden kann, daß die ν -te Oberschwingung der stehenden Welle darstellende Funktion ψ im Innern des offenen Intervalls $0 < z < L_1$ genau ν Nullstellen (Schwingungsknoten) hat. Diese die einzelnen Oberschwingungen der stehenden Welle darstellenden Funktionen sind die *Eigenfunktionen* der Schrödinger-Theorie für die Potentialmulde $U(z)$, und $E_\nu = \hbar^2 \cdot \{k_{10}^{(\nu)}\}^2 / (2m_{\text{He}})$ sind ihre Eigenwerte der Energie, wie jetzt gezeigt werden wird:

Man lasse aus dem ersten Medium in Richtung der negativen z -Achse eine ebene Welle $\beta e^{-ik_{10}z}$ auf die Potentialmulde $U(z)$ fallen, deren unendlich steiler Anstieg an der Stelle $z = 0$ liegt. Die Wellung der Fläche (1, 101) sei also $= 0$, d. h. $A = 0$. Dann ist nach (2, 203) und Abschnitt 1 im stationären Zustand die Reflexionswelle dieser ebenen Welle im ersten Medium

$$\beta \left(R_{10} - \frac{D_{10} \cdot a_{10}}{1 + r_{10}} \right) \cdot e^{ik_{10}z}.$$

Die Lösung ψ der zu $U(z)$ gehörigen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \{E - U(z)\} \cdot \psi = 0 \quad [U(z) \text{ aus Fig. 1}]$$

ist bekanntlich für $z > L_1$ die Superposition

$$\psi = \beta e^{-ik_{10}z} + \beta \left(R_{10} - \frac{D_{10} \cdot a_{10}}{1 + r_{10}} \right) e^{ik_{10}z} \quad (3, 401)$$

dieser beiden ebenen Wellen. Da diese Betrachtungen auch für inhomogene Wellen ($k_{10}^2 < 0$) gelten, so würde in diesem Falle die Lösung (3, 401) der Schrödinger-Gleichung für $z \rightarrow \infty$ ebenfalls ∞ werden, weil $e^{-ik_{10}z} \rightarrow \infty$ geht. Da die Eigenfunktionen diejenigen Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, die a) überall endlich sind, b) nicht identisch verschwinden,

so muß, damit (3, 401) Eigenfunktion ist, wegen a): $\beta = 0$ sein, wegen b) und der Endlichkeit der R_{10} , D_{10} , d_{10} muß die Größe $\beta/(1 + r_{10})$ endlich $\neq 0$ sein, was wegen $\beta = 0$ nur für $r_{10} = -1$ möglich ist. Hiermit ist die Identität von $r_{10} = -1$ mit dem Auftreten von Eigenfunktionen gezeigt.

Den zur ν -ten Eigenfunktion gehörigen Eigenwert der Energie $E_\nu = \hbar^2 \cdot \{k_{10}^{(\nu)}\}^2 / (2 m_{\text{He}})$ nennt Lennard-Jones, wie es in der Wellenmechanik üblich ist, Bindungsenergie. Er verbindet damit folgende Vorstellung: In dem bisher behandelten Grenzfall, daß die Wellung A der Fläche (1, 101) verschwindet, ist ein in (1, 0)-Richtung des zweiten Mediums fliegendes Teilchen von der Potentialmulde $U(z)$ adsorbiert, wenn $k_{10}^2 < 0$ ist. Denn man müßte ihm mindestens den Energiebetrag $E = -\hbar^2 k_{10}^2 / (2 \cdot m_{\text{He}})$ zuführen, damit es die bei $z \sim H$ befindliche Potentialschwelle überwinden und somit ins erste Medium gelangen kann. Da aber in Wahrheit $A \neq 0$ ist, so kann dieses zunächst in (1, 0)-Richtung fliegende Teilchen mit $k_{10}^2 < 0$ trotzdem ohne Energiezufuhr ins erste Medium gelangen, weil nach Abschnitt 3 von Teil I bei jedem Auftreffen des Teilchens auf die gewellte Spiegelfläche eine, wenn auch nur kleine Wahrscheinlichkeit für den Übergang in die vier benachbarten Richtungen (0, 0), (1, 1), (2, 0), (1, -1) besteht. Da ein in (0, 0)- oder (1, -1)-Richtung fliegendes Teilchen wegen $k_{00}^2 > 0$, $k_{1-1}^2 > 0$ die Potentialschwelle ohne Energiezufuhr überwindet, so ist es nicht fest adsorbiert. Andererseits kann das Teilchen auch nur wegen $A \neq 0$ in die (1, 0)-Richtung gelangen, in der die anomale Intensitätsanreicherung geschieht. Angesichts dieses Umstandes wäre es sinnvoller, nicht die Werte $E_\nu = \hbar^2 \{k_{10}^{(\nu)}\}^2 / (2 m_{\text{He}})$ als Bindungsenergie zu bezeichnen, sondern abweichend von der Terminologie der Wellenmechanik neben diesen E_ν den numerisch aus (1, 601) zu entnehmenden tiefsten Wert der Potentialmulde

$$U_0 = -\frac{\hbar^2}{2 m_{\text{He}}} (g^2 - k^2) = -0,96 \cdot 10^{-14} \text{ erg} = -145 \text{ cal/Mol} \quad (3, 402)$$

als Hauptwert der Bindungsenergie zu definieren. Denn dieser Wert gibt klassisch die von der van der Waalsschen Attraktionskraft verursachte Bindung des Teilchens am Gitter an.

5. Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung des kontinuierlichen Potentialverlaufs der Fig. 1 bleibt die theoretische *Lage* der Dellen die bisherige, von Stern beobachtete (Abschnitt 1). Die theoretische *Gestalt* der Dellen stimmt jedoch nicht in allen Einzelheiten mit der beobachteten überein. Zwar lassen sich jetzt

die von Stern beobachteten tiefen Dellen bei flachem Einfall verstehen; dagegen liefert die Theorie im Gegensatz zu den Sternschen Experimenten bei steilerem Einfall tiefe Dellen. Ebenfalls bleibt der theoretische Wert für die Dellenbreite weit unter dem beobachteten Wert (Abschnitt 3). Diese beiden Diskrepanzen werden in Teil IV beseitigt werden.

Mathematischer Anhang.

a) Relationen zwischen r , d , R , D bei stetigem Potentialverlauf, Nachweis, daß (2, 219) gültig bleibt. (Zusatz zu Abschnitt I.)

Der Nachweis der Allgemeingültigkeit von (2, 219) gelingt erst, nachdem einige Relationen zwischen den auf stetigen Potentialanstieg bezüglichen Amplituden r , d , R , D , an denen jetzt der Einfachheit halber die Indizes fortgelassen werden, hergeleitet sind. Zu dem Zwecke denke man sich auch das Medium II unendlich ausgedehnt. Man lasse dann auf das Gebiet \mathfrak{G} mit stetig veränderlichem Brechungsexponenten gleichzeitig zwei ebene Wellen fallen (Fig. 5). Die erste ebene Welle hat die Amplitude 1 und fällt

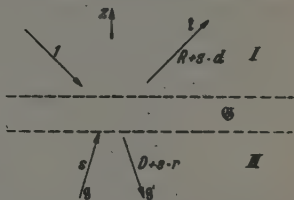


Fig. 5. Zur Ableitung von (3, a 02) bis (3, a 04).

vom Medium I her auf \mathfrak{G} auf. Sie tritt als ebene Welle mit Wellenvektor g' (Absolutbetrag der z -Komponente: g_z) und Amplitude D teils ins zweite Medium ein; teils wird sie als ebene Welle mit Wellenvektor k (Absolutbetrag der z -Komponente: k_z) und Amplitude R ins erste Medium zurückreflektiert. Die zweite einfallende ebene Welle hat die beliebige Amplitude $s = |s| \cdot e^{i\sigma}$. Sie fällt vom zweiten Medium mit Wellenvektor g derart auf \mathfrak{G} auf, daß sie mit Amplitude $s \cdot d$ und demselben Wellenvektor k , mit dem die erste Welle reflektiert wurde, ins Medium I eindringt und daher mit Wellenvektor g' und Amplitude $s \cdot r$ ins zweite Medium zurückreflektiert wird. Durch Superposition der beiden mit gleichem Wellenvektor k von \mathfrak{G} fortlaufenden ebenen Wellen der Amplituden R und $s \cdot d$ erhält man im Medium I eine einzige mit Wellenvektor k von \mathfrak{G} fortlaufende ebene Welle der Amplitude $R + s \cdot d$, und entsprechend im Medium II eine einzige mit Wellenvektor g' von \mathfrak{G} fortlaufende Welle der Amplitude $D + s \cdot r$.

Der gesamte von \mathfrak{G} reflektierte Teilchenstrom ist daher [vgl. (1, 306) oder auch A. Sommerfeld Atombau und Spektrallinien, Bd. 2: S. 17] proportional

$$T_{refl} = |D + s \cdot r|^2 \cdot g_z + |R + s \cdot d|^2 \cdot k_z,$$

während der gesamte auf \mathcal{G} einfallende Teilchenstrom proportional

$$T_{\text{einf}} = k_z + |s|^2 \cdot g_z$$

ist, wenn g_z, k_z reell vorausgesetzt werden. Wegen $T_{\text{refl}} = T_{\text{einf}}$ erhält man demnach

$$|D + s \cdot r|^2 g_z + |R + s \cdot d|^2 k_z = k_z + |s|^2 \cdot g_z.$$

Setzt man hierin

$$r = |r| e^{i\varrho}, \quad d = |d| e^{i\delta}, \quad R = |R| e^{iP}, \quad D = |D| e^{i\Delta}, \quad s = |s| e^{i\sigma} \quad (3, a 01)$$

ein, so erhält man nach leichter Umformung

$$|s|^2 \{ |d|^2 k_z + |r|^2 g_z - g_z \} + \{ |R|^2 k_z + |D|^2 g_z - k_z \} + 2 \cdot |s| \{ |d| \cdot |R| \cdot k_z \cdot \cos(\sigma + \delta - P) + |D| \cdot |r| \cdot g_z \cdot \cos(\sigma + \varrho - \Delta) \} = 0.$$

Dieser in $|s|$ quadratische Ausdruck kann nur dann für jeden beliebigen Wert von $|s|$ verschwinden, wenn der Faktor jeder einzelnen Potenz in $|s|$ verschwindet:

$$|d|^2 k_z + |r|^2 g_z = g_z \quad (3, a 02)$$

$$|R|^2 \cdot k_z + |D|^2 \cdot g_z = k_z \quad (3, a 03)$$

$$|d| \cdot |R| \cdot k_z \cdot \cos(\sigma + \delta - P) = - |D| \cdot |r| \cdot g_z \cdot \cos(\sigma + \varrho - \Delta). \quad (3, a 04)$$

Da auch die Phase σ völlig beliebig sein sollte, so kann (3, a 04) nur dann erfüllt werden, wenn

$$P + \varrho = \Delta + \delta + \pi, \quad (3, a 05)$$

$$|d| \cdot |R| \cdot k_z = |D| \cdot |r| \cdot g_z \quad (3, a 05')$$

ist. Die Elimination von $|D|$ aus (3, a 03) und (3, a 05') ergibt unter Beachtung von (3, a 02)

$$|r| = |R|. \quad (3, a 06)$$

Eliminiert man aus (3, a 02) und (3, a 05') die Größe $g_z: k_z$, so erhält man mit Rücksicht auf (3, a 06)

$$1 - |r|^2 = |d| \cdot |D|. \quad (3, a 07)$$

Setzt man den Wert (2, 203) für $a_0(0)$ in (2, 219) ein (Index 0 fortlassen), so hat man nach (2, 219) nachzuweisen, daß

$$R - \frac{D \cdot d}{1+r} = \frac{D \cdot d}{(1+r)^3} \cdot \frac{1}{\Re\left(\frac{r-1}{r+1}\right)}$$

ist. Daß diese Gleichung tatsächlich richtig ist, möge der Leser selbst nachweisen, indem er hierin für die r, d, R, D die Größen (3, a 01) einsetzt und dann mittels (3, a 06), (3, a 07) die Größen $|R|$ und $|D| \cdot |d|$ durch $|r|$,

sowie die Phase P mittels (3, a 04) durch g, Δ, δ ausdrückt. Ebenfalls möge der Leser selbst nachweisen, daß die speziellen Werte (1, 409) bei reellem g_{mn}, k_{mn} tatsächlich die allgemeingültigen Relationen (3, a 02) bis (3, a 07) erfüllen. Z. B. ist nach (1, 409) beim Potentialsprung:

$$P_{mn} = -2k_{mn} \cdot H + \pi, \quad \varrho_{mn} = 2g_{mn}H, \quad \Delta_{mn} = \delta_{mn} = (g_{mn} - k_{mn}) \cdot H,$$

so daß diese Werte in der Tat die Gleichung (3, a 05) befriedigen.

b) Berechnung der Reflexionsamplitude der speziellen Potentialschwelle (3, a 08).
(Zusatz zu Abschnitt 2.)

Zum Verständnis dieses Abschnitts ist es notwendig, mindestens folgende Seiten in A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Bd. 2 (im folgenden mit „So.“ bezeichnet) nachzulesen: So. S. 29, letzter Abschnitt bis S. 32 erster Abschnitt, sowie S. 799 letzte Formel, S. 800 erste Formel.

Wir bezeichnen (vgl. Fig. 6) die Steilheit des Anstiegs abweichend von So. durch $4 \cdot B$ und erhalten nach Verlegung des Nullpunktes von z

$$V(z) = \frac{U_0}{1 + e^{\frac{z-H}{B}}}. \quad (3, a 08)$$

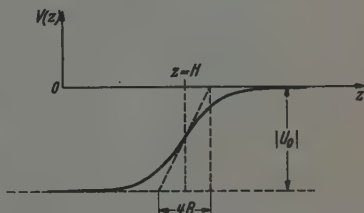


Fig. 6. Die kontinuierlich ansteigende Potentialschwelle (3, a 08).

Die komplexe Reflexionsamplitude r_{mn} der Potentialschwelle (3, a 08)

erhält man aus der Sommerfeldschen Reflexionsamplitude ersichtlich durch Multiplikation mit $e^{2i g_{mn} H}$. Das Sommerfeldsche r_{mn} ist nach So. gleich dem Quotienten $c_2 : c_1$ der in So., S. 799/800, Formel (24), (24a) berechneten Größen c_1 und c_2 :

$$r_{mn} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\Gamma(\alpha - \beta) \cdot \Gamma(\beta) \cdot \Gamma(\gamma - \alpha)}{\Gamma(\beta - \alpha) \cdot \Gamma(\alpha) \cdot \Gamma(\gamma - \beta)}, \quad (3, a 09)$$

wobei die neu aufgetretenen Größen α, β, γ nach So., S. 30/31 in unserer Bezeichnungsweise Abkürzungen für

$$\alpha = i(g_{mn} - k_{mn})B, \quad \beta = -i(g_{mn} + k_{mn})B, \quad \gamma = 1 - 2ik_{mn}B$$

sind. Daher erhält man für die Reflexionsamplitude von (3, a 08)

$$r_{mn} = \frac{\Gamma(2ig_{mn}B) \cdot \Gamma[-i(g_{mn} + k_{mn})B] \cdot \Gamma[1 - i(g_{mn} + k_{mn})B]}{\Gamma(-2ig_{mn}B) \cdot \Gamma[i(g_{mn} - k_{mn})B] \cdot \Gamma[1 + i(g_{mn} - k_{mn})B]} \cdot e^{2ig_{mn}H}.$$

Da allgemein $\Gamma(1+z) = z \cdot \Gamma(z)$ ist, so kann man diesen Ausdruck entweder in der Form

$$r_{mn} = \frac{\Gamma(1+2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[1-i(g_{mn}+k_{mn})B]}{\Gamma(1-2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[1+i(g_{mn}-k_{mn})B]} \cdot \frac{g_{mn}-k_{mn}}{g_{mn}+k_{mn}} \cdot e^{2ig_{mn}H} \quad (3, a 10)$$

oder in der Form

$$r_{mn} = - \frac{\Gamma(2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[-i(g_{mn}+k_{mn})B]}{\Gamma(-2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[i(g_{mn}-k_{mn})B]} \cdot \frac{g_{mn}+k_{mn}}{g_{mn}-k_{mn}} \cdot e^{2ig_{mn}H} \quad (3, a 11)$$

schreiben. In (3, a 10) ist nach (1, 409) der Faktor

$$(g_{mn} - k_{mn}) \cdot e^{2ig_{mn}H} / (g_{mn} + k_{mn})$$

die bisher benutzte Reflexionsamplitude r_{mn} im Spezialfall $B = 0$. Die Formeln (3, a 10), (3 a 11) sollen nun diskutiert werden: Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall: $g_{mn}^2 > 0$, $k_{mn}^2 > 0$ (keine Totalreflexion). α) Berechnung von $|r_{mn}|$. Da für reelle x bekanntlich stets

$$|\Gamma(ix)|^2 = \frac{2\pi}{x(e^{\pi x} - e^{-\pi x})}$$

ist, so ergibt sich bei der Bildung des Absolutbetrages von (3, a 11) der Wert

$$|r_{mn}| = \frac{e^{\pi(g_{mn}-k_{mn})B} - e^{-\pi(g_{mn}-k_{mn})B}}{e^{\pi(g_{mn}+k_{mn})B} - e^{-\pi(g_{mn}+k_{mn})B}} \quad (3, a 12)$$

Das Reflexionsvermögen $|r_{mn}|^2$ des unstetigen Potentialsprunges ($B = 0$) ist nach (3, a 12) größer als das Reflexionsvermögen der kontinuierlichen Schwelle ($B \neq 0$). Da nach (1, 303), (1, 305), (1, 603):

$$g_{mn} = \sqrt{g^2 - k^2 + k_{mn}^2} \geq 3,6 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (3, a 13)$$

ist, so ist nach (3, 202) $g_{mn} \cdot B \geq 0,9$. Daher darf man in (3, a 12) sowohl im Zähler als auch im Nenner den 2. Summanden streichen und erhält somit

$$|r_{mn}| = e^{-2\pi k_{mn}B}; \quad |r_{mn}|^2 = e^{-4\pi k_{mn}B} \quad (3, a 14)$$

Dieser Ausdruck wird in (3, 203) benutzt.

β) Berechnung von ϱ_{mn} . Unter Einführung der Abkürzung

$$r'_{mn} = \frac{\Gamma(1+2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[1-i(g_{mn}+k_{mn})B]}{\Gamma(1-2ig_{mn}B) \cdot \Gamma^2[1+i(g_{mn}-k_{mn})B]} \quad (3, a 15)$$

ist die uns interessierende Phase ϱ_{mn} von r_{mn} in (3, a 10)

$$\varrho_{mn} = \arg r'_{mn} + 2g_{mn}H. \quad (3, a 16)$$

Hierin ist nach (3, a 15)

$$\begin{aligned} \arg r'_{mn} = & \arg \{\Gamma(1+2ig_{mn}B)\} - \arg \{\Gamma(1-2ig_{mn}B)\} + \\ & + 2 \arg \{\Gamma[1-i(g_{mn}+k_{mn})B]\} - 2 \cdot \arg \{\Gamma[1+i(g_{mn}-k_{mn})B]\}. \end{aligned} \quad (3, a 17)$$

Für die vier Terme der rechten Seite lassen sich die folgenden Reihenentwicklungen¹⁾ angeben:

$$\begin{aligned}\operatorname{arc}\{\Gamma(1+2ig_{mn}B)\} &= -\operatorname{arc}\{\Gamma(1-2ig_{mn}B)\} \\ &= 2g_{mn}B \cdot \psi(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{2g_{mn}B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{2g_{mn}B}{\nu} \right] \right\};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\operatorname{arc}\{\Gamma[1-i(g_{mn}+k_{mn})B]\} &= -(g_{mn}+k_{mn})B \cdot \psi(0) - \\ &- \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{(g_{mn}+k_{mn})B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{(g_{mn}+k_{mn})B}{\nu} \right] \right\};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\operatorname{arc}\{\Gamma[1+i(g_{mn}-k_{mn})B]\} &= (g_{mn}-k_{mn}) \cdot B \cdot \psi(0) + \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{(g_{mn}-k_{mn})B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{(g_{mn}-k_{mn})B}{\nu} \right] \right\},\end{aligned}$$

wobei

$$\psi(x) = \frac{d\{\ln \Gamma(1+x)\}}{dx}$$

ist (siehe Fig. 7) und unter den auftretenden $\operatorname{arc} \operatorname{tg}$ stets der Hauptwert verstanden wird. Durch Einsetzen dieser Werte in (3, a 17) erhält man:

$$\begin{aligned}\operatorname{arc} r'_{mn} &= 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{2g_{mn}B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{2g_{mn}B}{\nu} \right] \right\} - \\ &- 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{(g_{mn}+k_{mn})B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{(g_{mn}+k_{mn})B}{\nu} \right] \right\} - \\ &- 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{(g_{mn}-k_{mn})B}{\nu} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{(g_{mn}-k_{mn})B}{\nu} \right] \right\}. \quad (3, a 18)\end{aligned}$$

Der Ausdruck (3, a 18) interessiert nur in demjenigen Intervall der Variablen g_{mn} bzw. k_{mn} , in welchem das zugehörige $|r_{mn}|$ aus (3, a 14) nicht praktisch verschwindet, also nach (3, a 14) etwa für

$$k_{mn}B < \frac{1}{3}. \quad (3, a 19)$$

In diesem Intervall ist nach (3, a 18), (3, 202) das zugehörige g_{mn} praktisch konstant gleich

$$g_{mn}B \sim \sqrt{g^2 - k^2} \cdot B = 0,9. \quad (3, a 20)$$

Da für $x \leq 0,9$ die Funktion $x - \operatorname{arc} \operatorname{tg} x$ praktisch wie $\frac{1}{3} \cdot x^3$ verschwindet, so darf wegen (3, a 19), (3, a 20) im vorliegenden Fall von LiF- und He-Strahlen auf der rechten Seite von (3, a 18) alles gestrichen werden bis auf das erste Glied der ersten Summe, so daß

$$\operatorname{arc} r'_{mn} = 2 \cdot \{2g_{mn}B - \operatorname{arc} \operatorname{tg} (2g_{mn}B)\} > 0 \quad (3, a 21)$$

¹⁾ Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 3. Auflage (1938), S. 10, Formeln b.

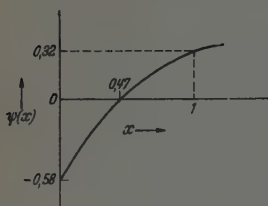


Fig. 7.

$$\psi(x) = \frac{d(\ln \Gamma(1+x))}{dx}$$

für $0 \leq x \leq 1$.

handeln läßt, soll trotzdem hierauf eingegangen werden, weil die Betrachtungen von allgemeinem Interesse sind. Jetzt ist

$$-ik_{mn} = \kappa_{mn} > 0, \text{ reell.} \quad (3, a 23)$$

Nach (3, a 10), (3, a 15) wird

$$\varrho_{mn} = \arccos r_{mn} = \arccos r'_{mn} - \frac{1}{2} \arccos \left(\frac{\kappa_{mn}}{g_{mn}} \right) + 2g_{mn}H, \quad (3, a 24)$$

wobei offenbar $\frac{1}{2} \arccos (\kappa_{mn}/g_{mn})$ der bei Totalreflexion einer ebenen Welle an der ebenen Trennfläche zweier Medien ($B = 0$) auftretende Phasensprung ist. In der Darstellung (3, a 17) für den in (3, a 24) auftretenden $\arccos r'_{mn}$ hat man jetzt k_{mn} mittels (3, a 23) durch κ_{mn} zu ersetzen. Dann erhält man zufolge der bereits zitierten Funktionentafeln von Jahnke-Emde für die vier Terme der rechten Seite von (3, a 17) die folgenden Reihenentwicklungen:

$$\begin{aligned} \arccos \{ \Gamma(1 + 2ig_{mn}B) \} &= -\arccos \{ \Gamma(1 - 2ig_{mn}B) \} \\ &= 2g_{mn}B \cdot \psi(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{2g_{mn}B}{\nu} - \arccos \left[\frac{2g_{mn}B}{\nu} \right] \right\} \text{ wie bisher,} \end{aligned}$$

aber:

$$\begin{aligned} \Gamma[1 - i(g_{mn} + k_{mn})B] &= -g_{mn}B \cdot \psi(\kappa_{mn}B) - \\ &\quad - \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{g_{mn}B}{\kappa_{mn} + \nu} - \arccos \left[\frac{g_{mn}B}{\kappa_{mn} + \nu} \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma[1 + i(g_{mn} - k_{mn})B] &= g_{mn}B \cdot \psi(\kappa_{mn}B) + \\ &\quad + \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{g_{mn}B}{\kappa_{mn} + \nu} - \arccos \left[\frac{g_{mn}B}{\kappa_{mn} + \nu} \right] \right\}. \end{aligned}$$

wird. Durch Einsetzen von (3, a 21) in (3, a 16) erhält man für das gesuchte ϱ_{mn} :

$$\begin{aligned} \varrho_{mn} &= 2g_{mn}H + \\ &+ 2 \cdot \{ 2g_{mn}B - \arccos(2g_{mn}B) \}, \quad (3, a 22) \end{aligned}$$

wie in (3, 204) benutzt wird.

2. Fall: $g_{mn}^2 > 0$, $k_{mn}^2 < 0$ (Totalreflexion). Hier ist trivialerweise $|r_{mn}| = 1$. Obwohl das vorliegende Dellenproblem sich ohne nähere Diskussion des Wertes von ϱ_{mn} im Falle der Totalreflexion be-

Durch Einsetzen dieser Werte in (3, a 17) ergibt sich

$$\begin{aligned} \arccos r_{mn} = & 4 g_{mn} B \{ \psi(0) - \psi(\kappa_{mn} B) \} + \\ & + 2 \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \left\{ \frac{2 g_{mn} B}{v} - \arctan \left[\frac{2 g_{mn} B}{v} \right] \right\} - \\ & - 2 \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \left\{ \frac{g_{mn} B}{\kappa_{mn} + v} - \arctan \left[\frac{g_{mn} B}{\kappa_{mn} + v} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Genau wie im 1. Fall braucht man von den Summen nur das erste Glied der ersten Summe beizubehalten. Dann wird

$$\arccos r'_{mn} = 4 g_{mn} B \{ \psi(0) - \psi(\kappa_{mn} B) \} + 2 \{ 2 g_{mn} B - \arctan (2 g_{mn} B) \}. \quad (3, a 25)$$

Da nach (3, a 13), (3, a 24)

$$\kappa_{mn} = \sqrt{g^2 - k^2 - g_{mn}^2} \geq 0, \text{ reell} \quad (3, a 26)$$

ist, so wird

$$\begin{aligned} \arccos r'_{mn} = & 4 g_{mn} B \{ \psi(0) - \psi(\sqrt{g^2 - k^2 - g_{mn}^2} \cdot B) \} + \\ & + 2 \{ 2 g_{mn} B - \arctan (2 g_{mn} B) \}. \quad (3, a 27) \end{aligned}$$

Die Funktion $\psi(x)$ ist in Fig. 7 in dem hier interessierenden Intervall $0 < x < 1$ auf Grund der Jahnke-Emdeschen Funktionentafeln auf-

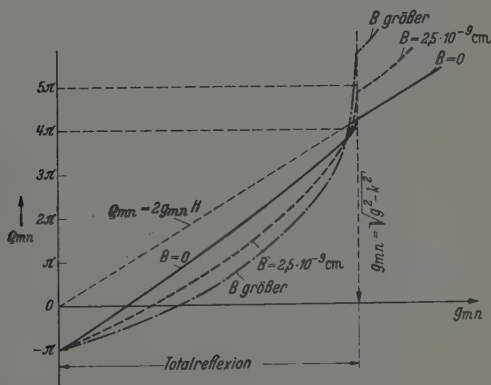


Fig. 8. Die Phase q_{mn} als Funktion von g_{mn} für drei Werte des Parameters B auf Grund von (3, a 22) und (3, a 28).

gezeichnet. Der erste Term in (3, a 27) ist hiernach ≤ 0 , der zweite Term ist nach wie vor ≥ 0 . $\arccos r'_{mn}$ gibt an, um wieviel q_{mn} im Falle $B \neq 0$

größer bzw. kleiner ausfällt als im Spezialfall $B = 0$. Durch Einsetzen von (3, a 26), (3, a 27) in (3, a 24) erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \varrho_{mn} = & 4 g_{mn} B \{ \psi(0) - \psi(\sqrt{g^2 - k^2 - g_{mn}^2} \cdot B) \} + \\ & + 2 \{ 2 g_{mn} B - \operatorname{arc} \operatorname{tg} (2 g_{mn} B) \} - \\ & - \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left\{ \frac{\sqrt{g^2 - k^2 - g_{mn}^2}}{g_{mn}} \right\} + 2 g_{mn} H \end{aligned} \quad (3, a 28)$$

als Funktion von g_{mn} (siehe Fig. 8).

Die Funktionen $\operatorname{arc} r'_{mn}$ und ϱ_{mn} haben an der Stelle $g_{mn} = (g^2 - k^2)^{1/2}$ eine Ecke, von der sie nach kleineren g_{mn} -Werten unendlich steil abfallen, während die nach größeren g_{mn} -Werten mit endlicher Steilheit ansteigen. Der Grund für den unendlich steilen Abfall liegt im Auftreten der Wurzelgröße $(g^2 - k^2 - g_{mn}^2)^{1/2}$ in den für $g_{mn} \leq (g^2 - k^2)^{1/2}$ gültigen Formeln (3, a 26), (3, a 28), deren Ableitung an der Stelle $g_{mn} = (g^2 - k^2)^{1/2}$ unendlich groß wird. Da in den für $g_{mn} \geq (g^2 - k^2)^{1/2}$ gültigen Formeln (3, a 21), (3, a 22) solche Wurzeln nicht auftreten, so haben die Funktionen $\operatorname{arc} r'_{mn}$, ϱ_{mn} hier eine endliche Ableitung.

Es herrscht Totalreflexion für $g_{mn} < (g^2 - k^2)^{1/2}$. Da g_{mn} die z -Komponente von g_{mn} ist, so ist $g_{mn} = g \cdot \sin \beta_{mn}$, wobei $\lambda_{II} = 2\pi/g$ = Wellenlänge der Welle im zweiten Medium und β_{mn} der Winkel ist, den die Fortschreitungsrichtung der Welle im zweiten Medium mit der (x, y) -Ebene bildet (siehe auch Fig. 10 von Teil I).

Hamburg, Oktober 1941, Institut für Theoretische Physik der Hansischen Universität.

Über die Streuung von schnellen Elektronen an Kernen.

Von P. Urban in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Dezember 1941.)

Das Problem der Streuung von schnellen Elektronen an Kernen wurde einerseits von N. F. Mott durch strenge Integration der Diracschen Gleichungen und nachherige asymptotische Entwicklung nach $(\alpha \cdot Z)$, andererseits von Th. Sexl nach der Bornschen Näherungsmethode behandelt. Die erhaltenen Streuformeln unterschieden sich im $(\alpha \cdot Z)$ -Term derart, daß nach Mott Proportionalität mit $\operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2}$, nach Sexl mit $\operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2}$ allein resultiert. Dies ließ vermuten, daß in den etwas undurchsichtigen Mottschen Rechnungen ein Versehen unterlaufen ist. Aus diesem Grunde wurde das Problem nochmals nach Mott durchgerechnet und tatsächlich bei konsequenter Approximation im $(\alpha \cdot Z)$ -Term eine alleinige Proportionalität mit $\operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2}$ gefunden. Ein Vergleich mit den vorliegenden Versuchen zeigt, daß nunmehr bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der theoretischen Formel vorliegt.

I. Einleitung.

Die Streuung schneller Elektronen an einem zentralsymmetrischen Felde wurde auf Grund der Diracschen Theorie bis jetzt von verschiedenen Autoren behandelt. N. F. Mott¹⁾ hatte als erster dieses Problem in zwei Arbeiten untersucht und war dabei analog der Behandlung des Problems der α -Streuung (Entwicklung nach Kugelfunktionen) durch Gordon vorgegangen. Andere Autoren bedienten sich Näherungsverfahren, welche dasselbe Resultat auf mehr oder weniger komplizierte Weise erhielten. So ging Sexl²⁾ nach der stationären Bornschen Methode vor und erhielt auf relativ einfache Art eine Formel, welche der von uns abzuleitenden entspricht. Sauter³⁾ verwendete das Born-Diracsche Verfahren und gelangte zur Mottschen Formel ohne den $(\alpha \cdot Z)$ -Term. Sommerfeld und Maue⁴⁾ benutzen ein Verfahren, das die Diracsche Spinkorrektur als Störung behandelt und die erste Näherung in äußerst eleganter Weise zu finden gestattet, dabei außerdem auch im Falle endlicher Entfernungen vom Kerne Gültigkeit besitzt. Um nunmehr eine Formel mit Berücksichtigung des Gliedes in $(\alpha \cdot Z)$ zu erhalten, muß man entweder nach Mott vor-

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929; **135**, 429, 1931. (Erstere mit Mott I, letztere mit Mott II bezeichnet!) — ²⁾ Th. Sexl, ZS. f. Phys. **81**, 178, 1933. — ³⁾ F. Sauter, Ann. d. Phys. **18**, 61, 1933; ZS. f. Phys. **86**, 818, 1933. — ⁴⁾ A. Sommerfeld u. A. W. Maue, Ann. d. Phys. **22**, 629, 1935.

gehen oder aber bei den Näherungsmethoden die nächsthöhere Näherung ausrechnen. Dies gelang bei den erwähnten Verfahren bis jetzt noch nicht. Nur das Bornsche Verfahren liefert schon bei der ersten Näherung das Glied in $(\alpha \cdot Z)$ richtig, während alle anderen Methoden einer Erweiterung große Schwierigkeiten entgegensetzen. Es wurde daher, um den Fall zu klären, die Mottsche Methode noch einmal genau durchgerechnet; dabei zeigt es sich, daß für den Fall leichter Kerne ohne weiteres eine brauchbare Formel erhalten wird, die mit den Versuchen gut übereinstimmt und mit der von Sexl (l. c.) abgeleiteten identisch ist.

II. Ableitung der Streuformel.

Nach Mott ist die Intensität der Streuung gleich $ff^* + gg^*$, wobei

$$\left. \begin{aligned} f &= -iq' \cdot F + G, \\ g &= \frac{iq' \cdot (1 + \cos \theta) F + (1 - \cos \theta) G}{\sin \theta} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} F(\theta) &= \frac{i}{2} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k [k c_k + (k+1) c_{k+1}] P_k(\cos \theta), \\ G(\theta) &= \frac{i}{2} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k [k^2 c_k - (k+1)^2 c_{k+1}] P_k(\cos \theta) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

gilt. Dabei wurde gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{2\pi e^2 Z}{h \cdot v}, \quad q' = \frac{2\pi e^2 Z}{h \cdot v} \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}, \\ \alpha &= \frac{2\pi e^2 Z}{h \cdot c}, \quad c_k = -\frac{\Gamma(\varrho_k - iq)}{\Gamma(\varrho_k + 1 + iq)} \cdot e^{-i\pi\varrho_k}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wobei gilt:

$$\varrho_k = \sqrt{k^2 - \alpha^2}.$$

Da die Reihen nicht zu summieren sind, wird nach α entwickelt. [Das hier im Sinne Motts verwendete α entspricht dem üblichen $(\alpha \cdot Z)$ in unserer Literatur.] Dies entspricht einer Näherung für leichte und schnelle Elektronen. Für $\alpha = 0$, ($q = q'$) erhält man aus (1), da $f_0 = R \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2}$ und $g_0 = 0$ ist, wobei $R = \frac{1}{2} q \frac{\Gamma(1-iq)}{\Gamma(1+iq)} \exp\left(2iq \ln \sin \frac{\theta}{2}\right)$ gesetzt wurde,

$$\left. \begin{aligned} -iqF_0 + G_0 &= f_0 = R \cdot \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2}, \\ iq(1 + \cos \theta) F_0 + (1 - \cos \theta) G_0 &= g_0 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Löst man nach F_0 und G_0 auf, so bekommt man

$$\left. \begin{aligned} iqF_0 &= -R, \\ G_0 &= R \cdot \cotg^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Wir erhalten daher aus (1) durch Einsetzen von (5)

$$\left. \begin{aligned} f_{(0)} &= \left(\frac{q'}{q} - 1 + \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} \right) \cdot R, \\ g_{(0)} &= - \left(\frac{q'}{q} - 1 \right) \cdot R \cotg \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Um nun die nächste Näherung zu erhalten, entwickeln wir c_k nach Potenzen von α und bekommen:

$$\begin{aligned} c_k &= -e^{-i\pi q_k} \frac{\Gamma(q_k - iq)}{\Gamma(q_k + 1 + iq)}; \\ q_k &= \sqrt{k^2 - \alpha^2} = k \sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{k^2}} = k \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{k^2} - \frac{1}{8} \frac{\alpha^4}{k^4} - \dots \right), \\ e^{-i\pi q_k} &= e^{-i\pi k \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{k^2} - \dots \right)} = e^{-i\pi k} e^{i\pi \left(\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{k} + \frac{\alpha^4}{8k^3} + \dots \right)} = (-1)^k e^{\frac{i\pi \alpha^2}{2k}} \end{aligned}$$

bei Vernachlässigung der Potenzen α^4 und so fort. Setzt man der Abkürzung wegen

$$\Phi = \frac{\Gamma(\sqrt{k^2 - \alpha^2} - iq)}{\Gamma(\sqrt{k^2 - \alpha^2} + 1 + iq)},$$

so erhält man, wenn nach Taylor entwickelt wird:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\Gamma(k - iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} + \frac{\alpha^2}{1!} \left(\frac{d\Phi}{d\alpha^2} \right)_{\alpha^2=0} + \dots \\ &= \frac{\Gamma(k - iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} \left\{ 1 - \frac{\alpha^2}{2k} \cdot \frac{\Gamma'(k + 1 + iq) \Gamma''(k - iq) - \Gamma'(k - iq) \Gamma''(k + 1 + iq)}{\Gamma(k - iq) \Gamma(k + 1 + iq)} - \dots \right\}, \\ \Phi &= \frac{\Gamma(k - iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} \left\{ 1 - \frac{\alpha^2}{2k} \left(\frac{\Gamma'(k - iq)}{\Gamma(k - iq)} - \frac{\Gamma'(k + 1 + iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} \right) - \dots \right\}; \end{aligned}$$

Nun gilt für große k :

$$\frac{\Gamma'(k - iq)}{\Gamma(k - iq)} - \frac{\Gamma'(k + 1 + iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} \sim \frac{\Gamma'(k)}{\Gamma(k)} - \frac{\Gamma'(k + 1)}{\Gamma(k + 1)} = -\frac{1}{k}.$$

Daher ist

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\Gamma(k - iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{2k^2} \right\}, \\ c_k &\approx (-1)^{k+1} \left(1 + \frac{i\pi \alpha^2}{2k} + \dots \right) \left(1 + \frac{\alpha^2}{2k^2} + \dots \right) \frac{\Gamma(k - iq)}{\Gamma(k + 1 + iq)}, \end{aligned}$$

und man bekommt schließlich für c_k die Formel (wenn man im zweiten Gliede $\frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)}$ durch $\frac{1}{k}$ ersetzt):

$$\begin{aligned} c_k &\approx (-1)^{k+1} \frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)} + \frac{\alpha^2}{2k^2} (-1)^{k+1} (1 + ik\pi) \cdot \frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)} \\ &= (-1)^{k+1} \frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)} + \frac{\alpha^2}{2k^2} (-1)^{k+1} \left[i\pi + \frac{1}{k} \right], \quad (7) \end{aligned}$$

welche mit der Formel von Mott II (l. c.), S. 497, Zeile 26 bis auf den Exponenten $k+1$ statt k (Druckfehler) übereinstimmt.

Nun setzen wir das Resultat in (2) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} G(\theta) &\approx \frac{i}{2} \sum_{(k)} (-1)^k \left\{ k^2 (-1)^{k+1} \frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^2}{2} (-1)^{k+1} \left[i\pi + \frac{1}{k} \right] - (k+1)^2 (-1)^{k+2} \frac{\Gamma(k+1-iq)}{\Gamma(k+2+iq)} - \right. \\ &\quad \left. - (k+1)^2 \frac{\alpha^2}{2(k+1)^2} (-1)^{k+2} \left[i\pi + \frac{1}{k+1} \right] \right\} P_k(\cos \theta); \end{aligned}$$

andererseits ist, nach Taylor entwickelt:

$$\begin{aligned} G(\theta) &= G_0 + \frac{\alpha^2}{1!} \left(\frac{dG}{d\alpha^2} \right)_{\alpha^2=0} + \dots \\ &= G_0 + \frac{\alpha^2}{1!} \left[\frac{i}{2} \sum_{(k)} (-1)^k \left\{ \frac{1}{2} (-1)^{k+1} \left(i\pi + \frac{1}{k} \right) - \frac{1}{2} (-1)^{k+2} \left(i\pi + \frac{1}{k+1} \right) \right\} P_k \right] + \dots, \end{aligned}$$

was, wegen

$$\sum_{(k)} \frac{1}{k+1} \cdot P_k(\cos \theta) = \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right); \quad \sum_{(k)} P_k(\cos \theta) = \frac{1}{2} \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2};$$

$$\sum_{(k)} \frac{1}{k} P_k = \ln \left[\frac{\operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2}}{1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2}} \right],$$

in

$$\begin{aligned} G(\theta) &= G_0 - \frac{i\alpha^2}{4} \left\{ \frac{2i\pi}{2} \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} + \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} \right\} + \dots \\ &= G_0 + \frac{\alpha^2}{4} \left\{ \pi \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} - i \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

übergeht. Analog gehen wir mit $F(\theta)$ vor. Wir entwickeln nach Taylor:

$$F(\theta) = F_0 + \frac{\alpha^2}{1!} \left(\frac{dF}{d\alpha^2} \right)_{\alpha^2=0} + \dots$$

und ermitteln aus

$$F(\theta) = \frac{i}{2} \sum_{(k)} (-1)^k \left\{ k(-1)^{k+1} \frac{\Gamma(k-iq)}{\Gamma(k+1+iq)} + \frac{\alpha^2}{2k} (-1)^{k+1} \left[i\pi + \frac{1}{k} \right] + \right. \\ \left. + (k+1)(-1)^{(k+2)} \frac{\Gamma(k+1-iq)}{\Gamma(k+2+iq)} + (k+1) \frac{\alpha^2 (-1)^{k+2}}{2(k+1)^2} \left[i\pi + \frac{1}{k+1} \right] \right\} P_k$$

die Ableitung $\left(\frac{dF}{d\alpha^2} \right)_{\alpha^2=0}$, welche wir einsetzen.

$$\left(\frac{dF}{d\alpha^2} \right) = \frac{i}{2} \sum_{(k)} (-1)^k \left\{ \frac{1}{2k} (-1)^{k+1} \left[i\pi + \frac{1}{k} \right] + \right. \\ \left. + \frac{(k+1)(-1)^{k+2}}{2(k+1)^2} \left[i\pi + \frac{1}{k+1} \right] \right\} P_k(\cos \theta) \\ = \frac{i}{2} \sum_{(k)} \left\{ -\frac{1}{2k} \left[i\pi + \frac{1}{k} \right] + \frac{1}{2(k+1)} \left[i\pi + \frac{1}{k+1} \right] \right\} P_k(\cos \theta).$$

Es ergibt sich:

$$F(\theta) \approx F_0 + \frac{\alpha^2}{1!} \frac{i}{2} \left\{ -\frac{i\pi}{2} \sum_{(k)} \frac{1}{k} P_k - \frac{1}{2} \sum_{(k)} \frac{1}{k^3} P_k + \right. \\ \left. + \frac{i\pi}{2} \sum_{(k)} \frac{1}{k+1} P_k + \frac{1}{2} \sum_{(k)} \frac{1}{(k+1)^2} P_k \right\},$$

und wenn man $\frac{1}{k^3} \sim \frac{1}{(k+1)^2}$ für große k setzt,

$$F(\theta) \approx F_0 + \frac{\alpha^2 i}{2} \left\{ -\frac{i\pi}{2} \ln \left(\frac{\operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2}}{1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2}} \right) + \frac{i\pi}{2} \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right) \right\}, \\ F(\theta) = F_0 + \frac{\alpha^2 \pi}{4} \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} - \frac{\alpha^2 \pi}{2} \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right), \quad (9)$$

wobei

$$F_0 = \frac{iR}{2}, \quad G_0 = R \cotg^2 \frac{\theta}{2}$$

gilt. Nunmehr bilden wir den Ausdruck $ff^* + gg^*$, wobei wir nach (1)

$$\left. \begin{aligned} f &= iq' F + G, \\ g &= iq' F \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} + G \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \end{aligned} \right\}$$

setzen. Zur Vereinfachung schreibt man:

$$R = \frac{q}{2} e^{2iq \ln \sin \frac{\theta}{2} + 2i\sigma_0} \quad \text{mit} \quad e^{2i\sigma_0} = \frac{\Gamma(1-iq)}{\Gamma(1+iq)};$$

dann gilt für

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{q'}{q} R + R \cotg^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\alpha^2 A}{4}, \\ g &= -\frac{q'}{q} R \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} + R \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} + \frac{\alpha^2 B}{4}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

wenn man bequemerweise setzt:

$$\left. \begin{aligned} A &= \pi \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} - i \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} - i q' \pi \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \\ &\quad + i q' \pi \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right); \\ B &= \pi \sec \frac{\theta}{2} - i \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + i \pi q' \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} - \\ &\quad - i q' \pi \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

Wir erhalten daher mit $R \cdot R^* = \frac{1}{4} q^2$

$$\left. \begin{aligned} ff^* + gg^* &= \frac{q^2}{4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} + \frac{q'^2 - q^2}{4} \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \left\{ \left(\operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2} + \frac{q'}{q} \right) \times \right. \\ &\quad \times (A R^* + A^* R) + \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \left(1 - \frac{q'}{q} \right) (B R^* + B^* R) \Big\}; \\ \{./.\} &= \pi q \left\{ \frac{1}{q} (R + R^*) \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{q} + \right. \\ &\quad + \frac{i}{q} (R - R^*) \left[\left(\frac{1}{\pi} - q' + \frac{q'^2}{q} \right) \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(q' - \frac{q'^2}{q} \right) \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2} \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right) \right] \right\}; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

nun ist aber wegen

$$\left. \begin{aligned} R + R^* &= \frac{q}{2} \left[e^{2iq \ln \sin \frac{\theta}{2} + 2i\sigma_0} + e^{-2iq \ln \sin \frac{\theta}{2} - 2i\sigma_0} \right] = q \cdot \cos \Psi, \\ R - R^* &= \frac{q}{2} \left[e^{2iq \ln \sin \frac{\theta}{2} + 2i\sigma_0} - e^{-2iq \ln \sin \frac{\theta}{2} - 2i\sigma_0} \right] = q i \sin \Psi \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und

$$\Psi = 2q \ln \sin \frac{\theta}{2} + 2\sigma_0 \quad (13)$$

der geschweifte Klammerausdruck:

$$\begin{aligned} \{./.\} &= \pi q \left\{ \cos \Psi \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} - \sin \Psi \left[\left(\frac{1}{\pi} - q' + \frac{q'^2}{q} \right) \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} \ln \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(q' - \frac{q'^2}{q} \right) \operatorname{ctg}^2 \frac{\theta}{2} \ln \left(1 + \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Nimmt man nun als Approximationsgesichtspunkt

$$q = \frac{2\pi e^2 Z}{\hbar v}$$

als *klein* an, was bedeutet, daß unsere Entwicklung für kleine Z , das heißt leichte Kerne und große v , das heißt schnelle Elektronen besteht, so gilt wegen

$$2\sigma_0 = \arg \frac{\Gamma(1-iq)}{\Gamma(1+iq)} \approx 0, \quad \Psi = 2q \ln \sin \frac{\theta}{2} + 2\sigma_0 \approx 0,$$

$$\cos \Psi \approx 1, \quad \sin \Psi \approx 0:$$

$$\{./\} \approx \pi q \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2},$$

also für die Streuintensität:

$$\begin{aligned} ff^* + gg^* &= \frac{q^2}{4} \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} + \frac{q'^2 - q^2}{4} \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\alpha^2}{4} \pi q \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} \\ &= \frac{1}{4} \left\{ q^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} + (q'^2 - q^2) \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \alpha^2 \pi q \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

gegenüber der bei Mott I angegebenen Formel:

$$ff^* + gg^* = \frac{1}{4} \left\{ q^2 \operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} + (q'^2 - q^2) \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \alpha^2 \pi q \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} \right\}.$$

Kehrt man nun zu den gewöhnlichen Längeneinheiten zurück, so ergibt sich schließlich als Resultat die Streuformel:

$$\begin{aligned} ff^* + gg^* &= \frac{e^4 Z^2}{4 m^2 v^4} (1 - \beta^2) \left[\operatorname{cosec}^4 \frac{\theta}{2} - \beta^2 \operatorname{cosec}^2 \frac{\theta}{2} + \alpha_f \beta \pi \operatorname{cosec}^3 \frac{\theta}{2} \right], \quad (16) \\ \alpha_f &= \alpha Z; \quad \alpha = \frac{e^3}{\hbar c}, \quad \text{Feinstrukturkonstante,} \end{aligned}$$

welche mit der von Th. Sexl (l. c.) gefundenen identisch ist. Im nächsten Abschnitt werden wir den Vergleich mit den Experimenten durchführen und die bisher erfolgten Versuche zusammenstellen.

III. Experimentelle Ergebnisse und Vergleich derselben mit der Theorie.

Das experimentelle Studium der Streuung schneller Elektronen an Atomkernen ist weit schwieriger als das entsprechende Problem bei α -Teilchen. Vor allem kommen drei Erschwerungen bei den Elektronenstreuversuchen in Betracht: 1. Der Einfluß der Massenveränderlichkeit, welcher besonders bei höheren Geschwindigkeiten immer mehr zur Geltung kommt. 2. Die Sekundärelektronen, welche der Streuer emittiert und die von den gestreuten Primärelektronen nicht zu unterscheiden sind. 3. Der Energieverlust der Primärelektronen durch Strahlung, welcher bei leichten Elementen und großen Streuwinkeln von Einfluß ist. Dazu kommt noch, daß die Schwierigkeiten technischer Natur bei den Elektronenstreuversuchen viel größer sind, da einerseits bei Verwendung radioaktiver Substanzen die Erzielung eines

Tabelle 1. Versuche mit der Wilson-Kammer.

Autor	Jahr	Element	Elektronen- quelle	Energie meV	β -Werte $\beta = \frac{v}{c}$	Vergleich mit	Exper. Wert Theor. Wert (absolut)	Winkelbereich
Champion	1936	N	RaE	1	0,828—0,950	Mott	0,85	20°—80°
Skobeltzin-Stepanowa	1936	N	RaC	1,5—3,0	—	Mott	40	größer als 60°
Klarmann-Bothe	1936	Ke, Kr	RaTh	0,5—2,6		Mott	0,2	größer als 40°
Stepanowa	1937	N	RaC	0,2—1,1 1,5—3,0		Mott	1,5—2,0 30—35	größer als 90°
Stepanowa	1938	Ar	RaC	0,2—1,1 1,1—3,0		Mott	1,0 2,5	
Barber u. Champion	1938	Hg	RaE		0,86—0,95	Mott	0,15	20°—180°
Zuber	1938	Ar	RaTh	1,7—2,4		Mott	0,7 1,0	30°—60° 60°—180°
Fowler u. Oppenheimer	1938	Pb	sek. Produkt von Li+H	5,0—17		Mott	0,92	größer als 13°
Champion u. Barber	1939	N In Hg	RaE	0,7—1,2		Mott	0,9 0,4 0,14	20°—180°
Sen Gupta	1939	Xe		2,0		Mott	0,20	
Bothe u. Ratzel	1940	Al Ni	RaB, ThB ThC''	2,4		Mott	1,95 1,49	12°—25°
Bosshard u. Scherrer	1941	N	Ra	0,074—3,2		Mott	0,49 2,08 8,59	20°—36° 30°—60° 60°—180°
Scherrer u. Zünti ¹⁾	1941	Ar	Ra	0,25—3,0		Mott	1,33 1,77 2,15 (+0,75)	20°—30° 30°—60° 60°—180°

¹⁾ Laut brieflicher Mitteilung Herrn Prof. Scherrers.

Tabelle 2. Versuche mittels Ionisationskammer.

Autor	Jahr	Element	Elektronen- quelle	Energie mev	β -Werte $\beta = \frac{v}{c}$	Vergleich mit	Exper. Wert Theor. Wert (absolut)	Winkelbereich
Chadwick u. Mercier	1925	Al, Cu, Ag, Au	RaE	0,3		Darwin	1,25	24°—40°
Schonland	1927	Al, Cu, Ag, Au	Kathoden- strahlen	0,077	0,497	Darwin	Al: 0,98	90°—161°
Henderson	1929	A N He H	RaE	0,344	0,8	Darwin	1,0 1,2 1,4 1,8	25°—40°
Neher	1931	Al, Ag, Au	Kathoden- strahlen	0,056—0,145	0,436—0,630	Mott	Al: 1,32	95°—173°

Tabelle 3. Versuche mittels Zählrohr.

Autor	Jahr	Element	Elektronen- quelle	Energie mev	β -Werte $\beta = \frac{v}{c}$	Vergleich mit	Exper. Wert Theor. Wert (absolut)	Winkelbereich
Bothe u. Ratzel	1940	Al Ni	RaB, ThB ThC''	2,4		Mott	1,95 1,49	12°—25°
Saunderson u. Duffendack	1941	Al, Cu, Ag, Au	RaE	größer als 0,2		Mott	Befriedigend (nur graphisch)	0—45°

da sie alle erforderlichen Werte zur Verfügung stellen. Als Berechnungsgrundlagen wurden folgende Konstanten verwendet:

$$e = 4,769 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}; \quad m_0 = 9,037 \cdot 10^{-28} \text{ g};$$

$$c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}; \quad \theta = 95^\circ 10', \quad \theta = 172^\circ 5';$$

$$Z = 13; \quad n \cdot t = 3,68 \cdot 10^{18}.$$

Wir erhalten dabei die in Tabelle 4 angeführten Werte, wenn wir die theoretischen Größen auf Grund der alten Mottschen Formel, auf Grund der neuen Formel und dann noch auf Grund der Mottschen Theorie, bei Vernachlässigung des Gliedes in $(\alpha \cdot Z)$ berechnen.

Um die aus der Tabelle 4 hervorgehenden Unterschiede besonders deutlich zu machen, wurden in der folgenden Figur die f -Werte nach Mott,

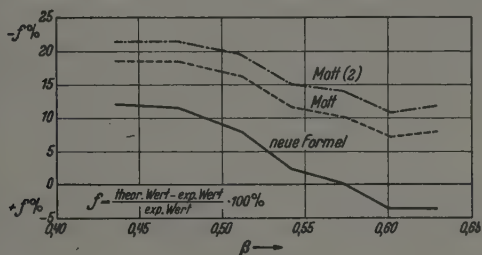


Fig. 1.

der neuen Formel und nach Mott mit nur den zwei ersten Gliedern [Mott (2)] zusammengestellt (Fig. 1). Wir sehen deutlich die Verbesserung der Übereinstimmung der absoluten Werte der Streuintensität. Die Neherischen Versuche geben aber auch die anderen funktionalen Zusammenhänge richtig wieder. So nimmt die Streuung schneller als mit dem Quadrat der Kernladung zu und auch die Winkelabhängigkeit der Streuung wird gut wiedergegeben.

Als weitere Vergleichsgrundlagen können noch die Werte für Argon angeführt werden, welche mir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Scherrer, Zürich zur Verfügung gestellt wurden. Hier ergibt sich nach der neuen Formel bzw. nach der alten von Mott:

	20—30°	30—60°	60—180°
Exper. Wert	1,33	1,77	2,15 ($\pm 0,75$)
Mottscher Wert			
Exper. Wert	1,33	1,65	1,43
Neuer Wert			

Wir sehen eine ziemliche Verbesserung der bisherigen Diskrepanz. Gleichzeitig ist zu den großen Abweichungen beim Stickstoff zu bemerken, daß, wie Herr Prof. Scherrer mir ebenfalls mitteilte, die mühevollen Untersuchungen [16] sich als unrichtig erwiesen haben, so daß also Stickstoff auch normal streut. (Letzteres stellte Herr Prof. Scherrer gemeinsam mit Herrn Bleuler fest.) Dies ist insofern interessant, als alle Annahmen betreffs Kernzusatzkräften in diesem Falle hinfällig zu sein scheinen.

Daraus geht hervor, daß die Mottsche Theorie doch einen weiteren Verwendungsbereich hat, als man ursprünglich annahm. Sie stimmt auch relativ gut mit den Experimenten der Elektronenstreuung überein, wenn man nicht Elemente mit zu großer Atomzahl (Z) zur Untersuchung heranzieht; in letzterem Falle gilt ja unsere Formel bekanntlich nicht mehr genau, da sie ausdrücklich für schnelle, leichtere Kerne abgeleitet wurde.

Im weiteren Sinne kommt den Streuversuchen mit Elektronen außerdem noch deshalb Bedeutung zu, als hier ein Versagen der Mottschen Theorie gleichzeitig eine Begrenzung der Gültigkeit der Diracschen Theorie an sich zur Folge hat und man bisher vermutete, daß hier Anzeichen dafür vorliegen.

Am Schlusse sei noch Herrn Prof. Sexl für die Anregung zur Behandlung dieses Problems herzlichst gedankt.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität, den 20. November 1941.

Literaturübersicht. (Experimentelle Arbeiten.)

1] J. Chadwick u. P. H. Mercier, *Phil. Mag.* (6) **50**, 208, 1925. — 2] B. F. J. Schonland, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **113**, 87, 1927. — 3] F. Kirchner, *Ann. d. Phys.* **83**, 969, 1927. — 4] M. C. Henderson, *Phil. Mag.* **78**, 847, 1929. — 5] H. V. Neher, *Phys. Rev.* (2) **38**, 1321, 1931. — 6] D. Skobel'tzin u. E. Stepanowa, *Nature* **137**, 456, 1931; E. Stepanowa, *Phys. ZS. d. Sowjetunion* **12**, 550, 1937; E. Stepanowa, *Journ. d. Phys. URSS.* **8**, 397, 1938. — 7] A. Barber u. F. C. Champion, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **168**, 159, 1938. — 8] F. C. Champion, ebenda **153**, 353, 1936. — 9] K. Zuber, *Helv. Phys. Act.* **II**, 370, 1938. — 10] W. A. Fowler u. J. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **54**, 320, 1938. — 11] H. Klarmann u. W. Bothe, *ZS. f. Phys.* **101**, 489, 1936. — 12] F. C. Champion u. A. Barber, *Phys. Rev.* **55**, 111, 1939. — 13] Sen Gupta, *Proc. Phys. Soc.* **51**, 355, 1939. — 14] W. Bothe u. L. Ratzel, *ZS. f. Phys.* **115**, 497, 1940. — 15] J. L. Saunderson u. O. S. Duffendack, *Phys. Rev.* **60**, 190, 1941. — 16] W. Bosshard u. P. Scherrer, *Helv. Phys. Act.* **14**, 85, 1941. — 17] P. Scherrer u. W. Zünti, ebenda **14**, 111, 1941.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung.

II. Die Bestimmung des Randfaktors.

III. Die unvollständige Bedeckung der Kathode der anomalen Glimmentladung.

IV. Die Ausbreitung der primär verdampften Teilchen.

Von A. Güntherschulze.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1941.)

Zu II. Da bei der Kathodenzerstäubung die zerstäubten Mengen nur dann definiert sind, wenn Kathode und Auffangfläche störungsfrei definiert, z. B. unendliche parallele Ebenen sind, wird für ein Normalgefäß, das alle an ein Zerstäubungsgefäß zu stellenden Bedingungen erfüllt, der Faktor bestimmt, mit welchem die aufgestäubte Menge wegen nicht hinreichender Ausdehnung der Flächen zu multiplizieren ist, um den für unendliche Ebenen gültigen Wert zu erhalten. — Zu III. Wenn an die Kathode die Gefäßwand grenzt, was bei hinreichender Kathodenkühlung unvermeidlich ist, stößt diese die Entladung elektrostatisch ab. Es entsteht eine an die Gefäßwand grenzende tote Zone auf der Kathode, deren Breite der Dunkelraumdicke proportional ist. Ihre Vernachlässigung führt zu falschen Stromdichteangaben. Ferner saugt sie den Metaldampf aus dem Raum vor der Kathode weg und fälscht dadurch die Zerstäubungsmengen. — Zu IV. Wenn die Metallatome wesentlich schwerer sind als die Gasatome, z. B. Pt in H_2 , so ist zu prüfen, ob sie die Kathode mit einer wesentlichen über der Energie der Gasatome liegenden Energie verlassen. In diesem Falle gelten zunächst die einfachen Diffusionsgesetze nicht. Dazu wurde ein Zylinder aus Al-Folie unmittelbar unter die Kathode gestellt. Dann nimmt die Beschlagsdicke der Bestäubung auf ihm nach dem Gesetz

$$Q = C e^{-d/r}$$

ab, wo d der Abstand von der Kathode und r der Radius des Auffangzylinders ist. Wird also dieses Gesetz gefunden, so ist normale Diffusion vorhanden. Im anderen Falle nicht. Es zeigt sich, daß bis 1000 Volt bei allen untersuchten Metallen schon in geringem Abstand von der Kathode normale Diffusion besteht, die Metallatome die Kathode also ohne große Energie verlassen, bei 3000 Volt jedoch vielfach noch nicht einmal in 30 cm Abstand von der Kathode.

II. Die Bestimmung des Randfaktors.

Wenn bei der Kathodenzerstäubung Metallatome von einer ebenen Kathode zu einer ihr planparallel gegenüber angeordneten Auffangfläche übergehen, so ist die von einem cm^2 der Kathode auf ein gegenüberliegendes cm^2 der Auffangfläche übergehende Atommenge bei gegebenem Kathoden-

fall, Stromdichte, Zeitdauer, Gasdruck, Plattenabstand nur dann eindeutig und einfach definiert, wenn Kathode und Auffangfläche so groß sind, daß die Metallatomdiffusionsströmung zwischen ihnen als Strömung zwischen unendlichen parallelen Ebenen angesehen werden kann, d. h. wenn der Durchmesser beider ein großes Vielfaches ihres Abstandes ist.

Nun kann der Abstand bei Kathodenfällen bis 1000 Volt nicht kleiner als 4 cm gewählt werden, weil sonst die Auffangfläche die Entladung behindert und dadurch Störungen auftreten. Daraus folgt, daß die Durchmesser von Kathode und Auffangfläche annähernd 100 cm betragen müssen, wenn die Randstörungen genügend klein sein sollen. Das führt, ganz besonders in Verbindung mit den folgenden Anforderungen an das Gefäß, zu Abmessungen, die die Mittel normaler Forschungsarbeiten weit übersteigen.

Also bleibt nur der Ausweg, mit kleineren Gefäßen zu arbeiten und experimentell zu ermitteln, um wieviel die auf die Auffangplatte gelangende Atommenge bei der gewählten Anordnung durch die Randstörungen verringert ist. Den Faktor, mit dem die gemessenen Werte zu multiplizieren sind, um die wahren zu erhalten, nenne ich Randfaktor. Die bei dem herstellbaren kleineren Gefäß zu erfüllenden Bedingungen sind folgende:

1. Kathode und Auffangfläche dürfen sich nicht wesentlich erhitzen. Da die an sie abgegebene Wärmemenge beträchtlich ist, müssen sie also kräftig gekühlt werden.

2. Die Stromdichte darf nicht so groß gewählt werden, daß das Gas eine merkliche Übertemperatur erhält. Denn ihre Wirkung ist nicht genau zu berechnen.

3. Die Gefäßwand muß an der Stelle, wo sie die Kathode berührt, gegen Zerstäubung geschützt werden, sonst wird, sobald die Zerstäubung auf der Gefäßwand eine leitende Schicht bildet, diese Schicht ebenfalls zur Kathode und die Gefäßwand springt durch Überhitzung.

4. Es liegt nahe, als Auffangplatte die Anode zu verwenden. Das geht jedoch nicht, weil die Auffangfläche auf einer Präzisionswaage gewogen wird, also sehr leicht sein muß.

Die Erfüllung aller dieser Bedingungen führte zu dem Gefäß der Fig. 1. Eine massive Metallkathode von 240 mm Durchmesser und 5 bis 10 mm Dicke ist durch außen herum gebügeltes Klebwachs auf einen Glaszylinder gesetzt, der 166 mm Innendurchmesser, 6 mm Wandstärke und genau 40,0 mm Höhe hat. Dieser ist wiederum auf eine eiserne Grundplatte von 350 mm Durchmesser und 13 mm Dicke durch außen herumgebügeltes Klebwachs als Anode aufgesetzt.

Auf der Kathode befindet sich ein Kühlgefäß, das mit Wasser oder Eis gefüllt werden kann. Die Anode ist so groß, daß sie nicht besonders gekühlt zu werden braucht. Auf der Anode liegt genau zentrisch eine Auffangscheibe von genau $50,0 \text{ cm}^2$ Fläche, also rund 40 mm Radius, aus Cu von $0,1 \text{ mm}$ Dicke. Sie wird vor und nach jeder Bestäubung gewogen.

Die Bedingung 3. wird dadurch erfüllt, daß in den Glaszylinder oben in 1 mm Abstand von der Kathode ein flacher Eisenring von 10 mm Breite und 1 mm Dicke isoliert eingesetzt wird. Bei diesen Abmessungen dauert es sehr lange, bis durch den schmalen Spalt zwischen Ring und Kathode so viel zerstäubendes Metall zur Glaswand gewandert ist, daß diese unmittelbar an der Kathodengrenze leitend wird. Dann muß mit den Versuchen aufgehört und die Anordnung wieder gereinigt werden. Dieser Schutzring ist ganz unerlässlich. Ohne ihn gelang es überhaupt nicht, die Messungen durchzuführen. Dieses Gefäß von den in Fig. 1 gegebenen Abmessungen, das alle an ein Kathodenzerstäubungsgefäß zu stellende Bedingungen erfüllt, wurde nun als Normalgefäß für alle Messungen der zerstäubenden Menge in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern benutzt.

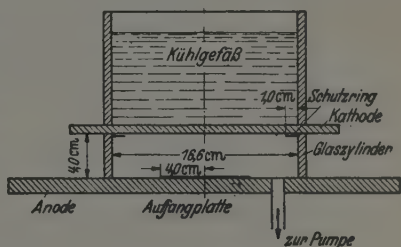


Fig. 1. Normalgefäß.

Dabei war noch darauf zu achten, daß nach dem folgenden Abschnitt dieser Veröffentlichung als Kathodendurchmesser zur Ermittlung der Stromdichte der Entladung nicht der innere Eisenringdurchmesser eingesetzt werden darf, sondern ein geringerer, der bei jedem Versuch genau zu ermitteln ist und der dadurch zustande kommt, daß die Entladung nicht bis an den Eisenring reicht, sondern sich von ihm um so weiter absetzt, je größer die Dunkelraumdicke ist. Es entstand nun also bei der Verwendung eines derartigen Gefäßes die Aufgabe, den Randfaktor des Gefäßes genau zu ermitteln.

Nach dem Vorstehenden war hierzu mindestens für einen Fall ein Gefäß von der Art der Fig. 1 herzustellen, bei dem der Durchmesser von Kathode und Auffangplatte annähernd 1 m ist. Das überstieg jedoch meine Mittel, denn vor allem liegt ja auf einer solchen Kathode ein Gasdruck von fast 8 t , der sehr dicke Metallplatten und sehr starke Glaszylinder erfordert hätte. Es sind aber noch zwei andere Verfahren denkbar.

Das eine besteht darin, bei dem Gefäß der Fig. 1 die Höhe des Glaszylinders zu verändern, die Messungen mit 40; 20; 10; 5 mm Zylinderhöhe durchzuführen und auf Zylinderhöhe 0 zu extrapolieren. Auf dieses Verfahren wurde viel Mühe und Zeit verwendet. Sein entscheidender Nachteil ist, daß 5 mm Höhe überhaupt nicht zu brauchen und bei 10 mm der höchstzulässige Kathodenfall etwa 440 Volt bei etwa 1 bis 2 Torr und 100 mA Gesamtstrom ist. Da nun erwünscht ist, bei allen Abständen mit dem gleichen Kathodenfall zu arbeiten, ergeben sich bei 4 cm Abstand Versuchsdauern von etwa 50 Stunden und bereits störende Aufheizung des Gases. Außerdem liegt bei 1 cm Ringhöhe bereits die Gefahr von Störungen durch behinderte Entladung vor (s. folgenden Abschnitt). Die so erhaltenen Werte sind also nicht sehr vertrauenerweckend.

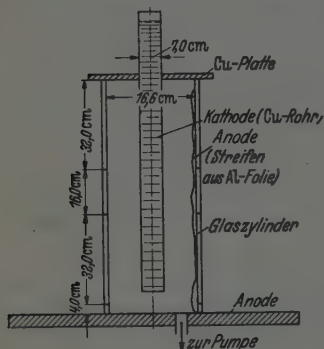


Fig. 2.

Viel besser ist ein anderes Verfahren, das in Fig. 2 wiedergegeben ist. Die Kathode ist ein langer Cu-Zylinder von 70 mm äußerem Durchmesser, unten mit Cu-Boden geschlossen, oben in eine Cu-Platte eingesetzt. Diese Cu-Platte ruht ebenso wie in Fig. 1 auf einem Glasring von 320 mm Höhe und 166 mm Durchmesser. An diesen schließt sich nach unten der eigentliche Meßzylinder von 160 mm Höhe. An diesen wieder ein Zylinder von 320 mm Höhe und noch ein Zylinder von 40 mm Höhe, der seinerseits auf der Grundplatte aus Eisen ruht, die die Anode bildet. Um trotz des langen Gefäßes eine gleichmäßige Strömung zu erhalten, wird ein schmaler Streifen Al-Folie von der Anode an der Glaswand entlang bis oben hin hochgezogen. Sobald die Glaszylinder durch die Bestäubung leitend wurden, wurde die gesamte Zylinderinnenfläche durch Kontakt mit dem Al-Streifen zur Anode. Die einzelnen Glaszylinder wurden dadurch stumpf aufeinandergekittet, daß um die Trennstelle außen Klebwachs herumgebügelt wurde. Da jetzt bei Einschaltung des langen Cu-Zylinders als Kathode sowohl die Deckplatte oben als auch die Verschlußplatte des Cu-Rohres unten zerstäuben, ist schon dadurch die Randstörung weitgehend verringert. Außerdem ist der Meßzylinder auf jeder Seite 320 mm vom Ende der Entladung entfernt. Damit sind die Randstörungen beim Meßzylinder praktisch vollkommen ausgeschaltet. Eine Nachprüfung ergab, daß auf dem oberen 320 mm-

Zylinder pro cm^2 genau soviel aufgestäubtes Metall wie auf dem Meßzylinder und auf dem unteren 320 mm-Zylinder infolge der absaugenden Wirkung der Grundplatte am unteren Ende etwas weniger war. Das Cu-Rohr wurde zur Kühlung mit Eis gefüllt, das nach Bedarf erneuert wurde. Das Cu zerstäubte vollkommen gleichmäßig von der Kathode zu den umhüllenden Glaszylindern. Wenn die aufgestäubte Schicht so dick geworden war, daß sie gerade undurchsichtig war, wurde der Versuch abgebrochen, der mittlere Meßzylinder herausgenommen, das aufgestäubte Cu mit HNO_3 abgelöst, die überschüssige Säure bis auf den für Elektrolyse günstigen Betrag durch Eindampfen verjagt und dann das Cu über Nacht in einem Pt-Tiegel elektrolytisch niedergeschlagen und gewogen. Die Versuchsdauer lag, je nach dem Kathodenfall, zwischen 5 und 23 Stunden. Die Stromstärke betrug bei kleinstem Kathodenfall bis 215 mA, was der sehr geringen Stromdichte von $0,12 \text{ mA/cm}^2$ entspricht. Die Erwärmung des fast 1 m hohen Gefäßes bleibt bei dieser Stromdichte fast unmerklich.

Gleichzeitig wurden auf einem anderen Meßstand in demselben Gas, also auch bei dem gleichen Gasdruck die gleichen Messungen mit dem in Fig. 1 wiedergegebenen Normalgefäß durchgeführt, wobei allerdings die Stromdichte und auch der Kathodenfall größer waren. Denn da sich die Auffangflächen des Meßzylinders und der Auffangscheibe wie 835:50 verhielten, wäre bei gleicher Stromdichte beim Normalgefäß die 17fache Versuchsdauer nötig gewesen wie beim Zylindergefäß. Dafür wurde die ganze Anordnung außer durch Kühlwasser noch durch einen Ventilator gekühlt, so daß auch hier die Übertemperatur ganz gering war.

Nach den Diffusionsgesetzen ist die auf ein cm^2 Auffangfläche aufgestäubte Metallmenge bei planparallelen Ebenen genügender Größe:

$$Q = \frac{C \cdot j_+ \cdot t}{p \cdot d}.$$

Dabei ist C eine Konstante, die vom Kathodenmaterial und dem Kathodenfall abhängt. Für einen gegebenen Kathodenfall ist

$$C = \frac{Q \cdot p \cdot d}{j_+ \cdot t}.$$

Dabei ist Q die aufgestäubte Menge in g/cm^2 , p der Gasdruck in Torr bei 20°C , d der Abstand von Kathode und Auffangplatte in cm (bei den Versuchen 4,00 cm), j_+ die Stromdichte der positiven Ionen in Amp./cm^2 , t die Versuchsdauer in Stunden.

Für koaxiale Zylinderflächen dagegen gilt, wenn Q auf ein cm^2 des äußeren Zylinders als Auffangfläche bezogen wird

$$Q = \frac{C j_+ t}{p \cdot r_2 \ln \frac{r_2}{r_1}},$$

$$C = \frac{Q \cdot p \cdot r_2 \log \frac{r_2}{r_1} \cdot 2,303}{j_+ \cdot t}.$$

Bei den Versuchen war

$$r_2 = 8,80 \text{ cm},$$

$$r_1 = 8,50 \text{ cm}.$$

Dann wird

$$C = \frac{7,16 \cdot Q \cdot p}{j_+ \cdot t}.$$

Fig. 8 enthält die nach beiden Verfahren ermittelten C -Werte in Abhängigkeit vom Kathodenfall. Es gilt:

1. Für koaxiale Zylinder

$$C_1 = 1,028 \cdot 10^{-3} (U - 303);$$

2. für planparallele Anordnung

$$C_2 = 0,5825 \cdot 10^{-3} (U - 303).$$

Der Faktor $\frac{C_1}{C_2} = \frac{1,028}{0,5825} = 1,767$ ist der Randfaktor der in Fig. 1 wiedergegebenen Gefäßanordnung. Den Fehler dieses Wertes möchte ich auf $\pm 5\%$ schätzen. Es ergibt sich also, daß, wenn dieser Randfaktor nicht

berücksichtigt wird, schon bei dem geringen Abstand und der großen Kathodenfläche der Anordnung der Fig. 1 ein Fehler von 77% gemacht wird.

Um weiter zu ermitteln, wie sich bei der Anordnung der Fig. 1 die Bestäubungsdicke über den gesamten Querschnitt der Anode verteilt, wurde folgendermaßen verfahren: Auf die Anode wurde eine schön blanke dünne Al-Folie von etwas größerem Durchmesser als der Glaszylinder gelegt und dieser auf die Folie aufgesetzt

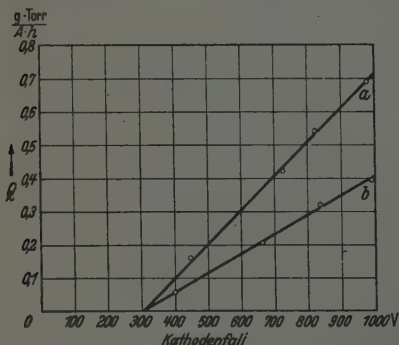


Fig. 3. Zerstäubungsmenge Q in $\frac{\text{g} \cdot \text{Torr}}{\text{A} \cdot \text{h}}$ in Abhängigkeit vom Kathodenfall für Kupfer in Wasserstoff: a) Zylinderanordnung ohne Randstörung. b) Planparallele Ebenen gemäß Fig. 1 mit Randstörung.

und mit Klebwachs wie üblich gedichtet. Nachdem 48 Stunden lang bei 875 Volt und 56,5 mA bestäubt war, wurde das Gefäß wieder auseinander genommen, die Al-Folie in sieben konzentrische Ringe zerschnitten und für jeden Ring die auf ihn gestäubte Cu-Menge ermittelt und auf 1 cm² Fläche umgerechnet.

Die Bestimmung des Cu ist in diesem Falle sehr bequem. Es ist nur nötig, die bestäubte Al-Folie mit Natronlauge mittlerer Verdünnung zu über-

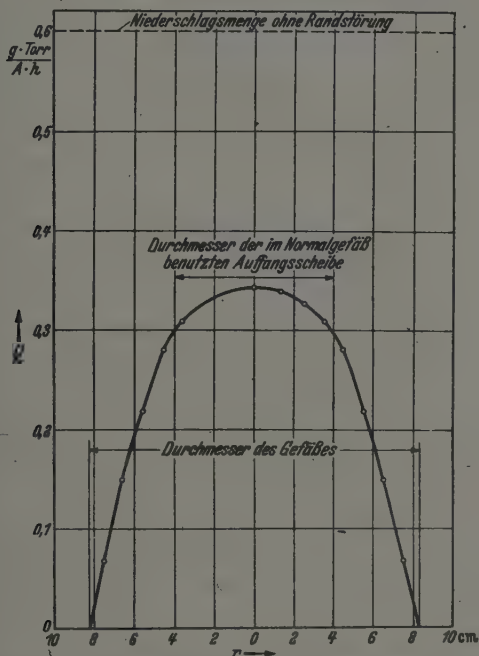


Fig. 4. Niederschlagsmenge pro cm² auf der gesamten Anode als Auffangfläche über dem Radius aufgetragen.
Cu in H₂ bei 875 Volt. Normalgefäß von 4,00 cm Höhe.

gießen. Dann lösen sich sofort die Cu-Schichten in größeren Stücken ab. Die saubere Al-Folie wird herausgenommen, die Cu-Flittern gewaschen, getrocknet und gewogen.

So ergab sich Fig. 4. Sie zeigt, daß außerhalb des normalerweise in Fig. 1 für die Auffangsscheibe gewählten Radius von 4 cm (50 cm² Fläche) die Bestäubungsdicke bereits schnell nach dem Rand zu abnimmt, so daß

durch eine Vergrößerung der Auffangfläche nicht viel gewonnen werden würde. Die Figur zeigt weiter sehr anschaulich, wie weit selbst in der Mitte die Niederschlagsmenge hinter derjenigen zurückbleibt, die ohne Rand-

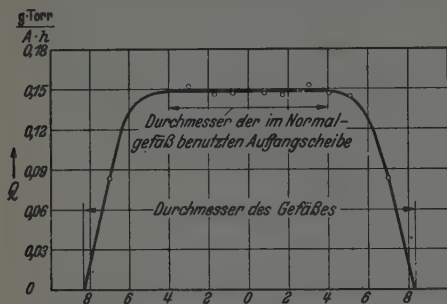


Fig. 5. Niederschlagsmenge pro cm^2 auf der gesamten Anode als Auffangfläche über dem Radius aufgetragen. Cu in H_2 bei 450 Volt. Normalgefäß von 1,00 cm Höhe.

störungen gefunden worden wäre. Sie ist oben im Bild gestrichelt angegeben.

Der gleiche Versuch wurde auch für ein Gefäß durchgeführt, das bei genau der gleichen Elektrodenanordnung wie in Fig. 1 nur eine Höhe von 1 cm statt 4 cm hatte. Fig. 5 zeigt das Ergebnis.

Hier ist die Bestäubungs-

dicke bereits über einen großen Teil des Querschnittes konstant, ein Zeichen, daß hier die Randstörung in der Mitte unmerklich geworden ist. Wird hier also der Randfaktor gleich 1 gesetzt, so ergeben die eingangs erwähnten Vergleichsmessungen zwischen 1, 2 und 4 cm Höhe bei dem ganz geringen Kathodenfall von 450 Volt die Randfaktoren:

1 cm	1,00,
2 cm	1,18,
4 cm	1,87.

Der Wert für 4 cm stimmt bis auf 6% mit dem nach der Zylindermethode gewonnenen überein. Dieser letzte ist aber der genauere, so daß ich ihn in Zukunft benutzen werde.

Mit diesem Randfaktor ist es nun erstmalig möglich geworden, definierte Zerstäubungswerte zu geben. Das wird geschehen, sobald noch einige weitere Schwierigkeiten erörtert worden sind.

III. Die unvollständige Bedeckung der Kathode der anomalen Glimmentladung.

Nach den Lehrbüchern beginnt die anomale Glimmentladung, sobald die Stromstärke so groß geworden ist, daß die gesamte Oberfläche der Kathode von der Glimmentladung bedeckt ist, woraus zu schließen wäre, daß bei der anomalen Glimmentladung eben die Kathode stets voll bedeckt ist.

Dieser Schluß ist nur dann richtig, wenn die Kathode nach allen Seiten frei in einem genügend großen Raum aufgehängt wird. Gerade diese Anordnung ist aber für alle exakten Messungen unbrauchbar, weil sich bei ihr die Kathode stark erhitzt, so daß in ihrer Umgebung eine räumlich variable unbekannte Gasdichte vorhanden ist.

Wird dagegen, um die Kathode auf konstanter Temperatur erhalten zu können, die Anordnung der Fig. 6 gewählt, bei der die Kathode das Entladungsgefäß stumpf abschließt, so ist die Kathode keineswegs von der Entladung voll bedeckt. Vielmehr setzt sich die Entladung, wie man bei genauer Beobachtung ohne weiteres sieht, von der Gefäßwand um den Abstand d ab. Die Entladung hat die in Fig. 6 eingezeichnete Gestalt. Das Verhalten dieses Abstandes d wurde zunächst für eine Mg-Kathode untersucht, die gemäß Fig. 6 auf einen Glaszylinder von 16,6 cm Durchmesser aufgesetzt war. Dabei ergab sich folgendes:

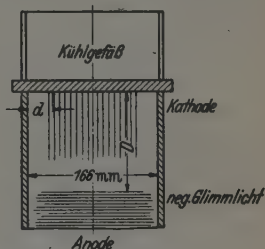


Fig. 6. D = Dunkelraumdicke, d = tote Zone zwischen Gefäßwand und Entladung.

1. Der Abstand d ist eine eindeutige Funktion der Dunkelraumdicke D der Glühentladung, und zwar ist sie ihr, wie Fig. 7 zeigt, direkt proportional.

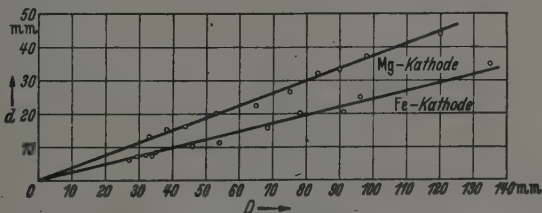


Fig. 7. Breite d der Totzone bei Kathodenanordnung nach Fig. 1 in Abhängigkeit von der Dunkelraumdicke D .

Von der Gasart ist sie, soweit die nicht sehr große Versuchsgenauigkeit erkennen ließ, unabhängig. Es gilt

$$d = 0,87 D,$$

wenn D die optische Fallraumdicke ist. Wird das Mg durch Fe ersetzt, so wird

$$d = 0,24 D;$$

d hängt also vom Kathodenmaterial ab.

2. Erhält das Entladungsgefäß, Fig. 8, einen isoliert angebrachten Schutzring aus Eisenblech von 1,0 cm Ringbreite, wie er bei Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung unerläßlich ist, so sind immer noch sehr angenähert d und D proportional und es wird jetzt für eine Mg-Kathode

$$d = 0,29 D.$$

Die Entladung hat jetzt die Form der Fig. 8.

3. Wird die Kathode flach auf eine isolierende Unterlage, z. B. eine Glasscheibe gemäß Fig. 9 gelegt, so hat die Entladung die in dieser Figur wiedergegebene Gestalt, und es wird $d = 0,165 D$.

Diese Anordnung führt aber zu einer starken Erhitzung der Kathode und ist deshalb für exakte Messungen nicht brauchbar. Die gemeinsame

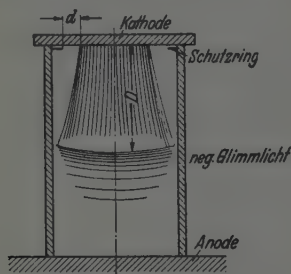


Fig. 8. Bezeichnungen wie Fig. 7.

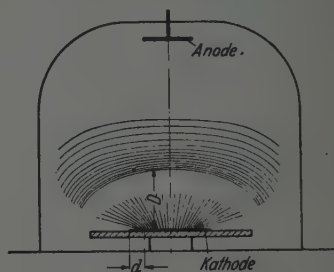


Fig. 9. Bezeichnungen wie Fig. 7.

Erklärung dieser Erscheinungen liegt nahe. Der Dunkelraum ist eine Zone starker positiver Raumladung. Die positiven Ionen, die diese Raumladung bilden, diffundieren zur Gefäßwand oder im Falle 3 zur Glasunterlage, laden sie positiv auf und stoßen infolgedessen die positiven Ionen der Entladung ab. Dieses bewirkt ein um so größeres d , auf je längerer Strecke diese Abstoßung erfolgt. Das heißt, je länger der Dunkelraum D ist. Bei einem Schutzring gemäß Fig. 3 ist durch diesen die Entladung bereits von der Gefäßwand abgerückt. Die abstoßende Wirkung wird also kleiner und dementsprechend auch der Proportionalitätsfaktor. Bei der untergelegten Glasplatte wird die Entladung zunächst nach oben hin abgestoßen, woraus die in Fig. 9 gezeichnete Entladungsform und der Abstand d folgen.

Diese tote Zone von der Breite d hat nun zwei sehr unangenehme Folgen für die Messung der Kathodenzerstäubung. Um nicht zu große Stromstärken und damit zu große Erhitzung zu bekommen, muß der Druck um so kleiner gemacht werden, je höher der Kathodenfall sein soll. Damit steigt aber D , also auch d . Bei 3000 Volt Kathodenfall ist sogar bei einer

großen Kathode von etwa 150 mm Durchmesser die Fläche der toten Zone schon ebenso groß wie die von der Glimmentladung beaufschlagte Fläche.

Wer diese Erscheinung also nicht beachtet und zur Ermittlung der Stromdichte die gesamte Kathodenfläche einsetzt, macht schon bei einer so außergewöhnlich großen Kathode einen Fehler von 100%. Noch viel unangenehmer ist jedoch die zweite Wirkung. In dem Augenblick, in dem sich ein Flächenelement der Kathode aus einem beaufschlagten in ein totes Element verwandelt, wird es hinsichtlich der Kathodenzerstäubung aus einer Quelle zu einer Senke. Es saugt den Metaldampf vor der Kathode weg und da es unmittelbar neben der beaufschlagten Fläche liegt, ist diese Saugwirkung im Vergleich zu der der Auffangfläche außerordentlich stark. Das heißt, bei sonst gleichen Verhältnissen wird auf der Auffangfläche um so weniger gemessen, je breiter die tote Zone wird. Hierdurch kommen verschiedene Fehler zustande. Wird beispielsweise bei konstantem Kathodenfall und verschiedenen Stromstärken gemessen, so wäre zu erwarten, daß die aufgefangene Menge $Q = \frac{C \cdot j_+ t}{p}$ oder daß $C = \frac{Q p}{j_+ t}$ eine Konstante ist. Um bei gegebenem Kathodenfall j_+ zu verkleinern, muß jedoch p verkleinert werden. Damit wird die Fallraumdicke D und damit die Breite d der toten Zone vergrößert. Es wird also ein kleineres Q gefunden, als obiger Formel entspricht, und es entsteht der Eindruck, als ob sie nicht richtig wäre.

Zweitens erklärt diese Erscheinung eine bisher unerklärliche Diskrepanz in den Beobachtungen verschiedener Forscher. Verschiedene Forscher, u. a. z. B. A. v. Hippel¹⁾, finden, daß die Zerstäubungsintensität mit dem Kathodenfall zunächst ansteigt, dann aber ein Maximum erreicht und bei höheren Kathodenfällen sogar wieder abfällt. Als Beispiel sei die Abb. 7b der Veröffentlichung von v. Hippel wiedergegeben (Fig. 10). Andererseits haben beispielsweise Meyer und Güntherschulze²⁾ die primäre Verdampfung bei sehr geringen Drucken mittels einer Langmuir-Zone untersucht, wobei die Teilchen nicht diffundieren, sondern geradlinig von der Kathode wegfliegen. Hierbei spielt also der geschilderte Störeffekt keine Rolle. Bei diesen Versuchen ergab sich nun, daß bis zu 10000 Volt Kathodenfall die Zerstäubung stetig, und zwar, wenn sie auf i_+ bezogen wird, sogar linear mit dem Kathodenfall ansteigt. Diese beiden Ergebnisse sind nicht miteinander vereinbar. Um unmittelbar zu zeigen, daß der geschilderte Effekt zu schweren Meßstörungen führt, habe ich die Anordnung der Fig. 11 gewählt. In das Entladungsgefäß von 16,6 cm Innendurchmesser und 32 cm Höhe wurde ein Zylinder aus dünner Al-Folie gestellt, der bis un-

¹⁾ Ann. d. Phys. IV, 81, 1043, 1926. — ²⁾ ZS. f. Phys. 71, 279, 1931.

mittelbar unter den Schutzring, also bis in die nächste Nähe der Kathode reichte. Die Kathode war eine Silberscheibe, das Gas H_2 .

Die Versuche ergaben die in Fig. 12 wiedergegebene Kurve. Die Konstante $C = \frac{Qp}{j_+ t}$ steigt durchaus nicht linear mit dem Kathodenfall an, wie sie es bei störungsfreier Anordnung tut, sondern erreicht gerade wie in

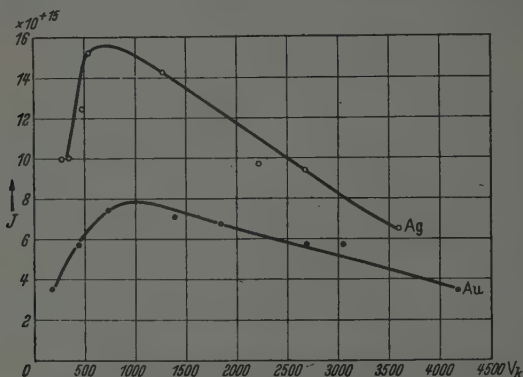


Fig. 10. Zerstäubungsintensität J von Silber und Gold in H_2 nach A. v. Hippel.

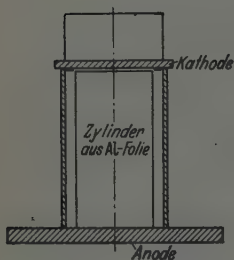


Fig. 11.

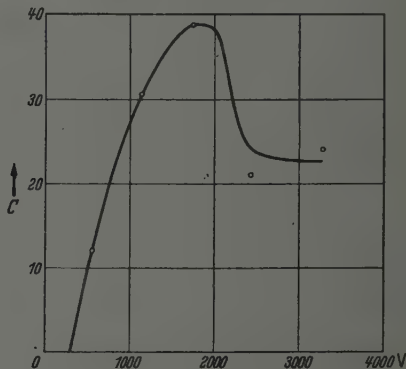


Fig. 12. Zerstäubungskonstante $C = \frac{Q \cdot p}{j_+ \cdot t}$ in Abhängigkeit vom Kathodenfall bei starker Störung durch die Totzone. Q gewogene zerstäubte Ag-Menge; j_+ pos. Ionenstromdichte, t Versuchsdauer, p Gasdruck, C in willkürlichem Maß.

der Abbildung v. Hippiels ein Maximum bei etwa 1800 Volt und fällt dann wieder stark ab. Bei den beiden letzten Punkten war die Stromstärke sehr gering, die Störung also besonders groß.

Die Wirkung der toten Zone auf die zur Auffangfläche gelangende Zerstäubungsmenge exakt zu berechnen, ist schwierig. Doch leuchtet wohl ohne weiteres ein, daß, wenn die von der Entladung bedeckte Fläche der Kathode sehr klein gegen die Fläche der toten Zone ist, diese nahezu den gesamten Metaldampf vor der Kathode wegsaugt, also fast nichts mehr zur Auffangfläche gelangt. Das heißt, die *C*-Kurve der Fig. 12 muß sich mit steigendem Kathodenfall wegen des Störeffektes schließlich der Nulllinie immer weiter nähern. Daraus ergibt sich die Lehre: Fängt die *C*-Funktion an, sich merklich nach der Abszisse hin zu krümmen und beginnen die Meßpunkte stromabhängig zu werden, so bedeutet das, daß die Störungen merklich zu werden beginnen. Diese können durch die tote Zone hervorgerufen sein. Weiter unten wird noch eine zweite Ursache angegeben werden. Diese Erscheinung hat noch eine weitere unangenehme Folge. Wie bereits erwähnt, sind Kathodenzerstäubungswerte nur dann definiert, wenn Kathode und Auffangfläche entweder genügend große parallele Ebenen oder genügend lange koaxiale Zylinder sind. Da sich jedoch dabei derartige Abmessungen ergeben, daß sich das dauernde Arbeiten mit ihnen verbietet, wurde im Abschnitt II der Korrekturfaktor bestimmt. Offenbar macht nun aber die der Dunkelraumdicke proportionale tote Zone den Korrekturfaktor des Meßgefäßes strom- und spannungsabhängig, sobald die tote Zone im Vergleich zur beaufschlagten Kathodenfläche so dick wird, daß ihr Einfluß auf die aufgefangene Zerstäubungsmenge merklich wird.

Um also die tote Zone möglichst schmal zu halten, ist die Dunkelraumdicke möglichst klein, Gasdruck und Stromdichte also möglichst groß zu wählen, während die geforderte Freiheit von Temperaturstörungen gerade eine möglichst kleine Stromdichte verlangt. Hier ist also zwischen zwei sich widersprechenden Forderungen ein Kompromiß zu finden, was um so schwerer gelingt, je höher der Kathodenfall ist. Es scheint deshalb kaum möglich, mit exakten Messungen der Kathodenzerstäubung wesentlich über 1000 Volt Kathodenfall hinauszugehen. Die zweite oben erwähnte Störung ist folgende: Wird die Anordnung der Fig. 1 als die geeignetste gewählt und zu höheren Kathodenfällen übergegangen, so kommt man in das Gebiet der behinderten Entladung, auf den schroff ansteigenden Ast der *V*-Kurve. Dann wird die Entladung außerordentlich empfindlich gegen kleine Änderungen der Gasdichte und des Abstandes. Wird also die Auffangscheibe auf die Anode gelegt, so ist der Abstand von ihr bis zur Kathode einige Zehntel Millimeter geringer als von der unbedeckten Anode. Das schwächt bereits die Entladung über der Auffangfläche und drückt sie an die Seiten. Gleichzeitig ist die Übertemperatur des Gases in der Achse

des Gefäßes, also über der Auffangscheibe am größten, die Gasdichte also am kleinsten. Auch das drängt die Entladung an den Rand. Infolgedessen bekommt die Auffangscheibe zu wenig Zerstäubung. Da es vom Gasdruck, also der gewählten Stromstärke abhängt, ob man im behinderten Gebiet ist, werden auch durch diesen Störeffekt die Meßpunkte stark stromstärkeabhängig. Daraus ergibt sich die weitere Lehre: Man hüte sich davor, die Abstände so gering zu wählen, daß man ins Gebiet der behinderten Entladung kommt.

IV. Die Ausbreitung der primär verdampften Teilchen.

1. Die Überlegungen.

Der Einfachheit halber seien die verdampften Teile bis zum Beweis des Gegenteils als Atome angesehen. Dann sind folgende Annahmen zu diskutieren:

a) *Annahme 1:* Die Masse der verdampfenden Metallatome ist annähernd gleich der Masse der Gasatome oder Gasmoleküle. Chemische Vorgänge finden nicht statt. Dann haben die Metallatome nach einer Untersuchung von de Groot¹⁾ im Mittel in 2,3 Weglängen Abstand von der Kathode ihre gerichtete kinetische Energie, mit der sie verdampften, verloren. In diesem Abstand von der Kathode befindet sich also die Nullzone, von der aus sie nach beiden Seiten nach den normalen Diffusionsgesetzen diffundieren. Da nun der geringste Abstand, auf den die Auffangfläche an die Kathode herangebracht werden kann, etwa 100 freie Weglängen beträgt, kann zur Ermittlung der auf die Auffangfläche gelangenden Atommenge ohne wesentlichen Fehler die Nullfläche durch die Kathode selbst ersetzt werden. Dann folgt ohne weiteres für planparallele Anordnung ohne Randstörungen, daß die auf 1 cm² Auffangfläche gelangende Menge proportional ist j_+ , t , $1/p$ und $1/d$, wenn d der Abstand der Auffangfläche von der Kathode ist. Es gilt also für einen gegebenen Kathodenfall

$$Q_{u, \text{cm}^2} = C \frac{j_+ \cdot t}{p \cdot d}.$$

Durch die Ermittlung von C als Funktion des Kathodenfalles U_k läßt sich für ein gegebenes Metall und gegebenes Gas der gesamte Verdampfungsvorgang eindeutig beschreiben.

Ob und wann diese Formel gilt, ist noch nie geprüft worden, denn noch kein Forscher hat mit hinreichend planparalleler Anordnung ohne Randstörungen gearbeitet. Auch bei Verwendung des im Abschnitt II

¹⁾ de Groot, Physica 8, 23, 1928.

angegebenen Normalgefäßes und des ermittelten Randfaktors wäre eine größere Anzahl zeitraubender Messungen nötig, um die Gültigkeit der angegebenen Formel zu prüfen. Angesichts dieses Tatbestandes entsteht die Frage, ob es nicht ein anderes Verfahren gibt. Wir werden sehen, daß das der Fall ist.

b) *Annahme 2:* a) die Masse der Metallatome ist wesentlich größer als die der Gasatome.

b) Diese Metallatome verdampfen mit einer kinetischen Energie, die wesentlich größer ist, als die der Gasatome.

Daß die Masse der Metallatome wesentlich größer ist als die der Gasatome, ist die Regel. Wird nicht gerade Quecksilber als Gas verwendet, was experimentell sehr unbequem ist, so muß man schon sehr nach Kombinationen suchen, bei denen die Massen beider annähernd gleich sind. Werden beispielsweise Pb oder Pt in H_2 zerstäubt, so ist das Massenverhältnis rund 100:1.

In diesem Falle legt offenbar das verdampfende Atom eine große Strecke von der Kathode weg zurück, ehe es auf die kinetische Energie der Gasatome abgebremst ist und seine normale Diffusion beginnt. Die Nullzone rückt weit von der Kathode weg. Um diese Nullzone streuen die Bremswege der einzelnen Atome nach der Maxwell-Verteilung in einem weiten Bereich. Da auch die Energie, mit welcher die Metallatome die Kathode verlassen, über ein weites Bereich streut, ergibt sich eine besonders große Streuung der Bremswege der einzelnen Atome. Ein Teil von ihnen gelangt sehr weit. Ist also die Auffangfläche der Kathode nahe, so erhält sie die Metallatome teils durch direkten Beschuß, teils durch Diffusion und von der Gültigkeit der Formel (1) ist keine Rede mehr. Die aufgestäubte Menge ist weder $1/p$ noch $1/d$ proportional und es ist sehr zweifelhaft, ob es überhaupt möglich ist, sie mit einer einfachen Formel zu beschreiben.

2. Die Versuchsanordnung.

Die Anordnung der Fig. 8 gibt das Prinzip eines Meßverfahrens, bei dem die Kathodenzerstäubung die gewünschte Aufklärung in einem einzigen Versuch gewissermaßen an die Wand schreibt. Die gekühlten Elektroden, die Kathode K und Anode A sind durch einen langen Glaszylinder voneinander getrennt. Dann schlägt sich das verdampfende Metall auf der Zylinderwand nieder, indem es sowohl in der Richtung der Zylinderachse nach unten als auch senkrecht dazu radial nach außen diffundiert. Betrachten wir eine flache Zylinderscheibe von der Höhe dx und machen wir die Annahme, daß jedes Metallatom, das die Zylinderwand trifft, auf

ihr haften bleibt, so ist offenbar die in der Zone dx auf die Zylinderwand in der Zeiteinheit gelangende Metallmenge der in der gesamten Scheibe dx im Gasraum vorhandenen Metallmenge proportional. Ferner wird von der in der Scheibe der Höhe dx vorhandenen Metaldampfmenge um so weniger auf die Glaswand gelangen, je größer ihr Radius ist. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned} dq &= -\frac{Q}{r} dx, \\ \frac{dq}{Q} &= -\frac{dx}{r}, \\ \ln Q &= -\frac{x}{r} + C, \\ Q &= Ce^{-d/r}. \end{aligned}$$

Liegt also die Nullfläche wie in Annahme 1 unmittelbar vor der Kathode und rechnen wir demgemäß d von der Kathode aus, so muß, von einer kurzen Anlaufstrecke an der Kathode abgesehen, in welcher sich die richtige radiale Metaldampfdichteverteilung herstellt, die Niederschlagsdicke auf dem Zylinder mit zunehmendem Abstand d von der Kathode nach der angegebenen e -Funktion abnehmen. Liegt dagegen wie in Annahme 2 die Nullzone in einer beträchtlichen Entfernung von der Kathode und streuen die Bremswege der Atome außerdem noch um diese Nullzone, so daß eine Anzahl wesentlich weiter durch direkten Beschuß gelangt, so kann die e -Funktion erst in so großer Entfernung beginnen, daß keine merklichen direkten Beschüsse mehr vorkommen. Es ist also nur nötig, die Entladung solange einzuschalten, bis sich ein genügend dicker Metallbelag gebildet hat und dessen Dicke zonenweise zu ermitteln, um zu sehen, wie der Ausbreitungsvorgang verlaufen ist. Dabei ist es nicht einmal nötig, die Stromstärke oder den Gasdruck der Entladung konstant zu halten, denn die e -Funktion stellt sich unabhängig von beiden her. Nur den Kathodenfall konstant zu halten ist erwünscht, weil von ihm die Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Metallatome die Kathode verlassen und damit die Lage der Nullzone, wenn die Metallatome wesentlich schwerer sind als die Gasatome.

Hieraus folgt: Von derjenigen Entfernung von der Kathode an, in welcher die e -Funktion genügend genau erfüllt ist, gelten die normalen Diffusionsgesetze. Erst von dieser Entfernung an darf mit der Gleichung

$$Q = \frac{C i_+ t}{p \cdot d}$$

gearbeitet werden, wobei jetzt allerdings d nicht mehr von der Kathode an, sondern von der gesondert zu bestimmenden Nullzone aus zu rechnen ist.

Leider ist die Umkehrung dieses Satzes: Die Größe der Abweichung von der e -Funktion in der Nähe der Kathode gibt ein Maß für die Menge der durch unmittelbaren Beschuß auf die Auffangfläche gelangenden Atome — nicht ohne weiteres richtig.

Wird zunächst einmal angenommen, daß sämtliche Atome unabgelenkt von der Kathode zur Auffangfläche gelangen würden, also der Vakuumfall

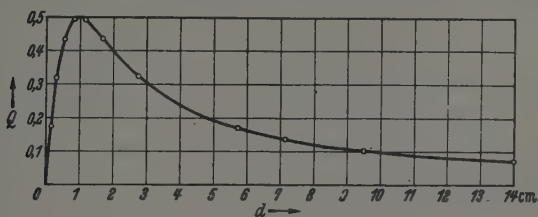


Fig. 13. Die Funktion $Q = \frac{\sin \alpha \cdot \cos \alpha}{a^3}$, $d = \operatorname{tg} \alpha \cdot a$.

vorläge und das experimentell beobachtete Kosinusetz der Emissionsrichtung angewendet, so ergibt sich für eine kleine Kathodenfläche in der Mitte der Kathode im Abstand d vom oberen Rande der Auffangfläche

$$Q = \frac{F}{a^2} \sin \alpha \cos \alpha.$$

Diese Funktion ist in Fig. 13 wiedergegeben.

Eine ähnliche Verteilung der Bestäubung wird nun beobachtet, wenn beispielsweise mit Ag in H_2 (Molekulargewichte wie 107,8:2) bei dem hohen Kathodenfall von 3300 Volt gearbeitet wird, wie Fig. 14 zeigt.

Leider darf aber aus dieser Kurve nicht geschlossen werden, daß ihre Form allein durch Beschuß hervorgerufen worden ist. Wie ich in dem vorhergehenden Abschnitt gezeigt habe, zieht sich die Entladung bei höheren Kathodenfällen von der Gefäßwand um einen Abstand d zurück. Es entsteht eine tote Zone, die als Auffangfläche wirkt und den Metaldampf vor der Kathode wegsaugt. Diese Wirkung führt ebenfalls zu einer der Kurve der Fig. 14 ähnlichen Kurve, und es ist sehr schwer zu sagen, wieviel von dem beobachteten Effekt auf jede der beiden Wirkungen entfällt. Andererseits ist die tote Zone für strahlartig von der Kathode zur Auffangfläche weggeschossene Atome wirkungslos. Deshalb ist es vorläufig nötig, sich auf die erste Aussage zu beschränken.

Von demjenigen Abstand an, von welchem die richtige e -Funktion hinreichend erfüllt ist, gelten die ungestörten Diffusionsgesetze, falls das richtige d (Nullzone!) eingesetzt wird, und es kann in der üblichen Weise

die Kathodenzerstäubung gemessen werden. Nur wenn die e -Funktion bis in die nächste Nähe der Kathode gültig ist, kann d einfach von der Kathode an gerechnet werden.

Für die praktische Ausführung hat jedoch das einfache Schema der Fig. 8 den Mangel, daß es lästig und schwierig ist, den Metallniederschlag zonenweise von der Glaswand abzulösen. Deshalb wurde die Anordnung gemäß Fig. 11 abgeändert. In den Glaszylinder wird ein Metallzylinder aus dünner blanker Al-Folie hineingestellt, der den Schutzring beinahe

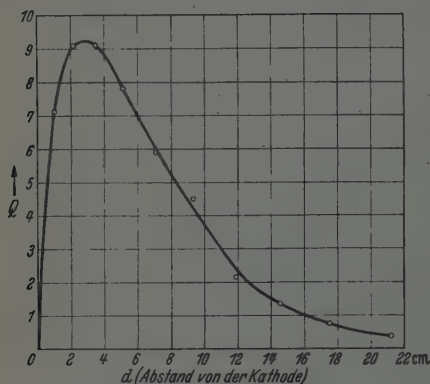


Fig. 14. Ag in Hg. $u = 3300$ Volt, $i = 20,8$ mA, $t = 22,1$ Std., $p = 0,0640$ Torr. Gesamte auf den Al-Zylinder aufgestäubte Menge: 838 mg.

berührt. Dann liegt diffusionsmäßig praktisch die gleiche Anordnung vor, wie in Fig. 8. Aber der Glaszylinder ist gegen Bestäubung geschützt und das stäubende Metall schlägt sich ausschließlich innen auf dem Al-Zylinder nieder.

Nach Beendigung der Zerstäubung wird der Al-Zylinder herausgenommen, ausgebreitet und mit der Schere in Streifen geschnitten, wobei die unmittelbar an die Kathode grenzenden

etwa 1 cm breit, die folgenden allmählich breiter gemacht werden. Die auf ihnen befindliche Metallmenge wird, wie im vorigen Abschnitt angegeben, bestimmt.

Folgende Abmessungen wurden gewählt: Glaszylinder 32 cm Höhe; 16,6 cm Durchmesser; Al-Zylinder 31,5 cm Höhe; 14,6 cm Durchmesser. Zerstäubungsdauer 2 bis 3 Tage. Das Verfahren bewährte sich sehr gut.

3. Ergebnisse.

a) Glatte e -Funktion. Die e -Funktion ist zu erwarten, wenn gemäß Annahme 1 die Metallatome keine wesentlich größere Masse haben, als die Gasatome. Das ist beispielsweise bei Cu (A.-G. 63,5) in Argon (A.-G. 40) der Fall. Fig. 15 zeigt das Ergebnis dieser Kathodenzerstäubung. Die Erwartung ist erfüllt, es liegt eine saubere e -Funktion bis in unmittelbare Nähe der Kathode vor. Hier gilt also die einfache Formel. Die Zer-

stäubung ist bei planparalleler Anordnung p und d umgekehrt proportional und läßt sich als Funktion des Kathodenfalles mit Hilfe einer einzigen Konstante C beschreiben.

Von großem Interesse ist nun weiter, wie die Funktion aussieht, wenn das Metallatom sehr viel schwerer ist, als das Gasatom, also im Extrem,

wenn Wasserstoff als Gas verwendet wird. Denn dann folgt aus dem Verlauf der Funktion, ob die verdampfenden Metallatome die Kathode mit erhöhter Geschwindigkeit verlassen oder nicht. Dafür wurde für den Fall Ag in H_2 eine ganze Reihe Messungen bei Kathodenfällen zwischen 550 und 9300 Volt durchgeführt. Sie sind in Fig. 16 wiedergegeben. Werden sie logarithmisch aufgetragen, so ergeben sich die Werte der Tabelle 1. In dieser bedeutet C die Neigung der logarithmischen Geraden, die nach der Theorie gleich $1/r$ sein soll, wenn r der Radius des Auffangzylinders

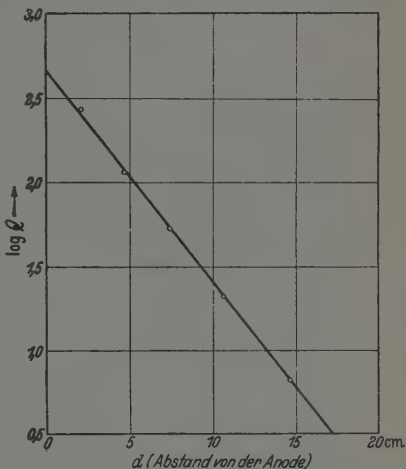


Fig. 15. Cu in Argon. $u = 1000$ Volt, $i = 67$ mA, $t = 43$ Std. Gesamte aufgestäubte Cu-Menge 982 mg, $C = 0,125$.

aus Al ist. Die Übereinstimmung der Werte C und $1/r$ bedeutet also, daß die richtige e -Funktion vorliegt. d_n bedeutet denjenigen Abstand von der Kathode, von welchem an die angegebenen C Werte gelten. Aus Fig. 16 und Tabelle 1 folgt zunächst für die mit Ag aufgenommene Reihe:

1. Bei 1163 Volt Kathodenfall ist schon von 1 cm von der Kathode an die e -Funktion genau vorhanden.

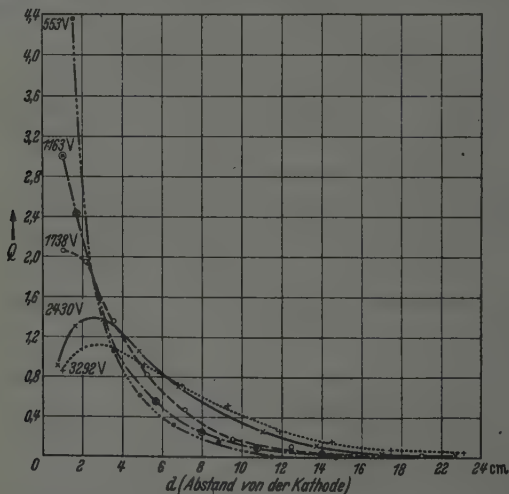
2. Bei 553 Volt ist in der Nähe der Kathode die Bestäubung sogar etwas größer als der e -Funktion entspricht. Da zur Erreichung eines so geringen Kathodenfalles relativ hoher Druck und große Stromdichte zur Abkürzung der Beobachtungsdauer gewählt werden müssen, treten hier vielleicht schon störende Konvektionserscheinungen im Gas auf. Diese werden durch die gewählte Gefäßform sehr begünstigt. Bei der für die Zerstäubungsmessungen sonst gewählten flachen Dosenform wären sie zu vernachlässigen.

3. Je mehr der Kathodenfall steigt, um so mehr biegt die Kurve in der Nähe der Kathode nach unten ab und um so später schmiegt sie sich erst an die e -Funktion an.

Tabelle 1.

Kombi- nation	u Volt	i mA	t Std.	p Torr	O	$1/r$ cm^{-1}	d_n cm	Bemerkungen
Ag, H_2	553	81	39,5	1,06	—	0,137	—	Keine klare e -Funktion
Ag, H_2	608	53	115	0,60	—	0,137	—	"
Ag, H_2	1143	89	48	0,450	0,156	0,139	1,0	"
Ag, H_2	1738	71	32	0,267	0,134	0,137	3,0	"
Ag, H_2	2430	46	31	0,137	0,138	0,139	8,0	"
Ag, H_2	3290	21	22	0,0640	0,097	0,137	30	Falsche e -Funktion
Pb, H_2	1147	99	27	0,250	0,136	0,136	1,0	"
Pb, H_2	3130	29	56	0,118	0,107	0,135	30	"
Cu, H_2	1664	77	32	0,242	0,139	0,137	1,8	"
Sn, H_2	3065	31	65	0,132	—	0,137	30	Keine e -Funktion
Ni, H_2	3010	40	71	0,0872	0,104	0,137	30	Falsche e -Funktion
Pt, H_2	2390	41	20	0,289	0,137	0,137	1	"
Zn, H_2	3552	22	65	0,0745	0,137	0,137	3	"
Cu, Ar	1000	67	43	—	0,125	0,122	1	"

Bei hohen Kathodenfällen in der Gegend von 3000 Volt lassen sich die Punkte zwar durch eine Gerade verbinden, wenn sie logarithmisch auf-

Fig. 16. Ag in H_2 bei den angeschriebenen Kathodenfällen.

getragen sind, aber diese Gerade hat eine falsche Neigung, ein Zeichen, daß keine normale Diffusion vorhanden ist. Bei 3000 Volt verlassen also

die Ag-Atome die Kathode mit solcher Energie, daß ein wesentlicher Teil von ihnen über 30 cm bei 0,064 Torr zurücklegt, ehe er abgebremst ist. In gleicher Weise wurden eine Anzahl Metalle in H_2 besonders bei höheren Kathodenfällen untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der unteren Hälfte der Tabelle 1. Auch hier zeigt sich, daß bei 3000 Volt die Reichweite eines wesentlichen Teiles der von der Kathode losgeschleuderten Atome über die Gefäßabmessungen hinausgeht.

Sehr auffallend ist jedoch, daß sowohl bei Pt als auch bei Zn in H_2 bei hohen Kathodenfällen noch normale Diffusion vorhanden ist.

Zn zerstäubt in Wasserstoff ganz außergewöhnlich wenig.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Bei den meisten untersuchten Metallen verlassen die Atome bei geringeren Kathodenfällen die Kathode nicht mit so großer Geschwindigkeit, daß in den Abständen, auf welche die Auffangfläche an die Kathode herangebracht werden kann, Störungen in der normalen Diffusion auftreten. Es kann also unbedenklich bis 1000 Volt zur Auswertung der Messungen mit der normalen Diffusionsformel $Q = \frac{Cj_{\pm}t}{p\bar{d}}$ gearbeitet werden. Vielleicht sogar bis 2000 Volt, bei welchem Kathodenfall dann die Auffangfläche mindestens 6 cm von der Kathode entfernt sein muß. In diesem Falle ist jedoch zu prüfen, ob \bar{d} noch von der Kathode aus gerechnet werden darf, und ob die verschiedenen Störungen, wie behinderte Entladung, tote Zone, Temperaturerhöhung, Randwirkung vernachlässigt werden dürfen. Über 2000 Volt hinaus ist dagegen bei den meisten Metallen keine einfache Messung der Kathodenzerstäubung mehr möglich.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte Apparate und Kathodenmaterial, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth bei München, Edelgase zur Verfügung. Das Jenaer Glaswerk Schott & Gen. lieferte die Glaszylinder in hervorragender Ausführung. Ihnen allen möchte ich auch an dieser Stelle dafür danken.

Raum, Zeit und Naturgesetze.

Von A. March, Innsbruck.

(Eingegangen am 22. Dezember 1941.)

Den Ausführungen, die der Verfasser vor einiger Zeit unter diesem Titel veröffentlicht hat ¹⁾, möchte er nachträglich noch einige Bemerkungen hinzufügen.

1. Im Aufsatz wurde den Elementarpartikeln eine für unser Vorstellungsvermögen nicht erfaßbare räumliche Beschaffenheit zugeschrieben, die für den nicht-punktförmigen Charakter der Teilchen verantwortlich sein soll. Man kann sich demgegenüber auf den Standpunkt stellen, daß eine Naturerklärung, die sich auf einen Mangel unseres Vorstellungsvermögens als Erklärungsgrund beruft, grundsätzlich abzulehnen sei. Es liegt uns daran, diesen Einwand durch eine geänderte Auffassung, die vollkommen auf dem Boden der Anschaulichkeit bleibt, zu entkräften. Man braucht dazu lediglich anzunehmen, daß unserer Beobachtung zwei Partikel immer dann koinzident erscheinen, wenn ihr Abstand $\leq l_0$ ist. Das soll, objektiv und ohne Bezugnahme auf die in Wirklichkeit nicht mögliche direkte Beobachtung einer Koinzidenz formuliert, heißen, daß ein allgemeines Naturgesetz die Meßmöglichkeiten im folgenden Sinne begrenzt: Zwei (ruhende) Partikel mit einem Abstand $\leq l_0$ lassen sich durch keinen Versuch, der die Raumbeziehung der Teilchen in eine für unsere Beobachtungsmittel erfaßbare übersetzt, räumlich voneinander trennen. Legt man diese Auffassung zugrunde, so wird die Frage nach der räumlichen Beschaffenheit der Teilchen gegenstandslos, weil sie sich grundsätzlich nicht entscheiden läßt. Denn das Verhalten der Koinzidenzen hat ja dann mit der Raumnatur der Teilchen nichts zu tun, so daß es jedermann freisteht, sich die Teilchen vorzustellen wie er will. Es entfällt also dann die Notwendigkeit, ein Versagen unseres Anschauungsvermögens anzunehmen. Für die Theorie aber ergibt sich die Forderung, daß sie, wenn sie sinnvoll sein soll, die Frage, ob den Elementarteilchen eine Ausdehnung zukommt oder nicht, unbeantwortet läßt.

2. Faßt man nach dem Vorstehenden l_0 als den maximalen Abstand auf, den zwei Teilchen haben dürfen, um noch als koinzident zu erscheinen, so ist die im Aufsatz vertretene Annahme eines invarianten l_0 nicht haltbar, sondern man muß annehmen, daß sich l_0 beim Übergang auf ein bewegtes Koordinatensystem auf $l_0 \sqrt{1 - \beta^2}$ verkürzt. Es entfällt dann die etwas sonderbare Forderung, daß die Koinzidenz zweier Partikel keine invariante

¹⁾ A. March, ZS. f. Phys. 117, 413, 1941.

Raumbeziehung darstellt, daß also dieselben beiden Teilchen für den einen Beobachter koinzidieren, für einen anderen dagegen nicht. Das mußte für den Fall eines invarianten l_0 gefordert werden, um die Lorentz-Kontraktion einer materiellen Strecke zu erklären. Die geänderte Auffassung ist befriedigender. Die Koinzidenz tritt als eine invariante Beziehung auf und die Lorentz-Kontraktion kommt, ganz entsprechend der gewohnten Auffassung, durch eine Verkürzung der Maßeinheit zustande.

8. In den mathematischen Formalismus geht die Elementarpartikel weder als punktförmig, noch als ausgedehnt ein. Es kommt ihr indessen eine bestimmte *scheinbare* Ausdehnung zu, indem der Ort des Teilchens innerhalb eines gewissen Bereiches grundsätzlich unbestimmt bleibt. Der Ort des Teilchens läßt sich nämlich durch eine einzige Messung nicht genauer festlegen, als daß eine Partikel P des starren Maßkörpers angegeben wird, mit der das Teilchen koinzidiert. Die gleichzeitige Koinzidenz mit anderen Partikeln ist nicht feststellbar, weil dazu wiederholte Messungen erforderlich wären, die das Teilchen nicht mehr an der ursprünglichen Stelle antreffen. Es bleibt somit der Ort des Teilchens innerhalb des „Überdeckungsbereiches“ von P unbestimmt. Dieser Überdeckungsbereich, der alle mit P koinzidenten Maßkörperpartikel umfaßt, ist eine Kugel vom Radius l_0 und geht in die mathematische Theorie als scheinbare Ausdehnung des Teilchens ein. Seine wichtigste Eigenschaft ist die, daß er beim Übergang auf ein bewegtes Koordinatensystem invariant bleibt. Denn die Ortsbestimmung eines Teilchens erfolgt ja in jedem Bezugssystem so, daß der Beobachter die Koinzidenz des Teilchens mit einer Partikel eines in seinem System ruhenden Maßkörpers konstatiert, was immer dieselbe Unbestimmtheit innerhalb einer Kugel vom Radius l_0 ergibt.

Das ist deshalb bedeutungsvoll, weil die Theorie bisher nur die Möglichkeit kannte, in ihre Gesetze entweder ein punktförmiges oder ein ausgedehntes Elektron einzuführen. Im einen Falle wird die Raumnatur des Teilchens durch eine δ -Funktion, im anderen durch eine Funktion $D(q-q')$ ausgedrückt, die nur innerhalb des vom Teilchen erfüllten Raumes nicht verschwindet. Aber die δ -Funktion bringt die bekannten Unendlichkeitsschwierigkeiten mit sich, während die D -Funktion die Aufstellung invarianter Gleichungen unmöglich macht, indem in sie beim Übergang auf ein bewegtes Koordinatensystem die Zeit eingeht. Beide Schwierigkeiten werden in der hier vorgetragenen Theorie vermieden. Hier tritt an Stelle der wirklichen die scheinbare Ausdehnung des Teilchens, die als Unbestimmtheitsbereich des Ortes in jedem Koordinatensystem durch dieselbe nur von den Koordinaten abhängige Funktion $D(q - q')$ beschrieben wird.

Lichtbeugung an schwarzen Schirmen.

Von K. F. Novobatzky in Budapest.

(Eingegangen am 2. Januar 1942.)

Der Kirchhoffsche Integralsatz wird durch einen anschaulicheren und leistungsfähigeren ersetzt, der auch den Polarisationszustand des gebeugten Lichtes zu bestimmen gestattet.

Die theoretische Grundlage der näherungsweise Behandlung der Lichtbeugung an schwarzen Schirmen bildet bis heute der Kirchhoffsche Integralsatz. Er lautet: Befriedigt die Funktion $s(x, y, z, t)$ die Wellengleichung $\Delta s - \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = 0$, wo V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, so läßt sich s in einem Punkte P innerhalb einer Fläche f folgendermaßen darstellen:

$$s = \frac{1}{4\pi} \int_f \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \frac{s\left(t - \frac{r}{V}\right)}{r} \cos(nr) - \frac{1}{r} \frac{\partial s\left(t - \frac{r}{V}\right)}{\partial n} \right\} df, \quad (1)$$

außerhalb dieser Fläche aber hat das Integral überall den Wert Null. Hier bedeutet r die Entfernung des Punktes P vom Flächenelement df , n die innere Normale.

Die durch das Integral angedeutete Summierung und das Argument $t - r/V$ forderten schon von jeher dazu heraus, die Wirkung in P als Superposition elementarer Effekte anzusprechen, die sich von den Flächenelementen mit der Lichtgeschwindigkeit V nach P fortpflanzen. Während aber z. B. die Fresnelschen Zoneneffekte solch einfacher Natur sind, daß sich ihr physikalischer Inhalt leicht überblicken läßt, widersteht der Integrand von (1) hartnäckig jedem Versuch, als schlicht-physikalischer Wirkungsausgang gedeutet zu werden. Dieser gänzliche Mangel an Anschaulichkeit wird sowohl an sich, als auch in seinen Auswirkungen mißlich empfunden, da er z. B. verhindert, sich auf Grund einfacher Bilder über den Polarisationszustand des gebeugten Lichtes zu orientieren. Trotz verschiedener Versuche zu einer Behebung blieb die Lichtbeugung ein abstrakter Abschnitt der theoretischen Optik, der nur rechnerisch zu verstehen war.

Ein weiterer, das Wesen berührender Mangel besteht in der üblichen Art der Anwendung. Es wird vorausgesetzt, daß an der beugenden Öffnung sowohl s als auch $\partial s / \partial n$ den Wert besitzt, der dem einfallenden Lichtvektor angehört. Das hat zur Folge, daß die Divergenz des gebeugten Lichtvektors

von Null verschieden ist, trotzdem die des einfallenden Lichtvektors verschwindet. Dadurch wird im Beugungsraume ein kontinuierlich verteiltes Quellengebiet des Lichtvektors vorgetäuscht, das zu einer falschen Beschreibung des Polarisationszustandes führt.

Vorliegende Arbeit ersetzt den Kirchhoffschen Satz durch einen anderen ähnlichen, dessen Ableitung ebenso bündig ist, der aber in den Anwendungen einen besseren Grad der Näherung liefert, da er verschwindende Divergenz mit sich bringt und dadurch Polarisationsbestimmungen zuläßt. Zudem besitzt er unmittelbare physikalische Anschaulichkeit. All dies macht ihn wohl geeignet, in der theoretischen Physik die Rolle des Kirchhoffschen Satzes zu übernehmen.

Der leitende Gedanke besteht einfach darin, die Wiedergabe des einfallenden Lichtes innerhalb der Fläche f und den feldlosen Zustand außerhalb derselben durch geeignete elektrische und magnetische Belegungen der Fläche zu erreichen.

Im folgenden benutzen wir die Lorentzsche Darstellung des elektromagnetischen Feldes, das durch gegebene elektrische und magnetische Dichten und durch die Bewegung derselben bestimmt ist. Sind im Raume elektrische Massen mit der Dichte $\varrho(a, b, c, t)$ verteilt, die sich mit der Geschwindigkeit u bewegen, so ist im Aufpunkt $P(x, y, z)$ zur Zeit t das skalare Potential

$$\Phi = \iiint \frac{\varrho(a, b, c, t - \frac{r}{V})}{r} da db dc$$

und das Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \iiint \frac{\varrho u(a, b, c, t - \frac{r}{V})}{Vr} da db dc,$$

wo r den Ausdruck $\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$ bedeutet. Die erregten Feldstärken sind dabei:

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{V} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad \mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}.$$

Sind außerdem magnetische Massen vorhanden, die die Dichte $\sigma(a, b, c, t)$ und die Geschwindigkeit v besitzen, so wird das entsprechende skalare und Vektorpotential

$$\varphi = \iiint \frac{\sigma(a, b, c, t - \frac{r}{V})}{r} da db dc, \quad \mathfrak{a} = \iiint \frac{\sigma v(a, b, c, t - \frac{r}{V})}{Vr} da db dc$$

und das entstehende Feld ergibt sich zu

$$\mathfrak{E} = -\text{rot } \mathfrak{a}, \quad \mathfrak{H} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{V} \frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t}.$$

Sind elektrische und magnetische Massen gleichzeitig vorhanden, so wird das Feld dargestellt durch

$$\mathfrak{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{V} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \text{rot } \mathfrak{a}, \quad \mathfrak{H} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{V} \frac{\partial \mathfrak{a}}{\partial t} + \text{rot } \mathfrak{A}.$$

Für das Folgende ist es sehr bequem, die Descartesischen Komponentengleichungen dieser zwei Vektorzusammenhänge fertig vor Augen zu haben:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= -\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_1}{\partial t} + \frac{\partial a_2}{\partial z} - \frac{\partial a_3}{\partial y}, \\ E_2 &= -\frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_2}{\partial t} + \frac{\partial a_3}{\partial x} - \frac{\partial a_1}{\partial z}, \\ E_3 &= -\frac{\partial \Phi}{\partial z} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_3}{\partial t} + \frac{\partial a_1}{\partial y} - \frac{\partial a_2}{\partial x}, \\ H_1 &= -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_1}{\partial t} - \frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{\partial A_3}{\partial y}, \\ H_2 &= -\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_2}{\partial t} - \frac{\partial A_3}{\partial x} + \frac{\partial A_1}{\partial z}, \\ H_3 &= -\frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{1}{V} \frac{\partial A_3}{\partial t} - \frac{\partial A_1}{\partial y} + \frac{\partial A_2}{\partial x}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Wir gehen nun daran, unseren Satz für eine ebene Welle abzuleiten. Weiter unten kann die Erweiterung für beliebiges Licht durch die einfache Bemerkung erfolgen, daß nach dem Fourierschen Satz jede Lichtfortpflanzung sich durch Superposition ebener Wellen darstellen läßt. Um den Sprachgebrauch zu erleichtern, sei festgesetzt, daß die X-Achse nach rechts, die Y-Achse nach aufwärts und die Z-Achse nach vorne zeigt. Die einfallende ebene Welle schreite längs der positiven X-Achse vorwärts und sei linear polarisiert. Die elektrischen Schwingungen mögen parallel der Y-Achse, die magnetischen parallel der Z-Achse erfolgen. Dann gilt

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= 0, & E_2 &= A e^{2\pi i v \left(t - \frac{a}{V}\right)} = A e^{2\pi i v t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a}, & E_3 &= 0, \\ H_1 &= 0, & H_2 &= 0, & H_3 &= A e^{2\pi i v t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Nun fixieren wir eine beliebige geschlossene Fläche f , greifen einen inneren Punkt $Q(a, b, c)$ heraus und legen an ihn als Eckpunkt ein rechtwinkliges Parallelepiped mit den Kantenlängen da, db, dc . Soll nun innerhalb des Parallelepipeds das Feld der einfallenden Welle vorhanden sein, außerhalb aber das Feld 0, so bedeutet der Anfang der elektrischen Kraftlinien an der Bodenfläche eine elektrische Flächenladung mit der Dichte

$$\varrho = \frac{1}{4\pi} A e^{2\pi i v t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a},$$

die Endung derselben an der oberen Fläche eine Ladung mit der Dichte $\varrho'' = -\varrho$. Man hat dann für das skalare Potential dieser Ladungen im Aufpunkt $P(x, y, z)$ zur Zeit t

$$d\Phi = \left\{ \frac{\varrho \left(t - \frac{r}{V} \right)}{r} + \frac{\varrho' \left(t - \frac{r'}{V} \right)}{r'} \right\} da dc,$$

oder mit Benutzung der Bezeichnung

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi} A e^{2\pi i \nu t} \quad (4)$$

ausführlich geschrieben

$$d\Phi = \varepsilon \left\{ \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+r)}}{r} - \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+r')}}{r'} \right\} da dc,$$

wo $r' = r - \frac{y-b}{r}$ ist. Demnach erhält man

$$d\Phi = -\varepsilon \frac{\partial}{\partial b} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+r)}}{r} d\tau.$$

Wird die Abkürzung eingeführt

$$\frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+r)} = \psi, \quad (5)$$

so gilt

$$d\Phi = -\varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial b} = \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial y}. \quad (6)$$

Die induzierten Flächenladungen bewegen sich in der X -Richtung mit der Geschwindigkeit der fortschreitenden Kraftlinien, d. h. mit der Lichtgeschwindigkeit V . Die entsprechenden Stromdichten sind also

$$s_1 = \varrho V, \quad s_1' = \varrho' V.$$

Der Bewegung entspricht demnach ein Vektorpotential in der X -Richtung:

$$dA_1 = \left\{ \frac{\varrho \left(t - \frac{r}{V} \right) \cdot V}{Vr} + \frac{\varrho' \left(t - \frac{r'}{V} \right) \cdot V}{Vr'} \right\} da dc.$$

Man hat ganz wie vorhin

$$dA_1 = -\varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial b} = \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial y}. \quad (7)$$

Um der Forderung der Ladungserhaltung gerecht zu werden, nehmen wir an, daß diese Ladungen sich an der linken Endfläche des Parallelepipedes durch die nach unten ($-Y$ -Richtung) gerichtete Stromdichte

$$s_2 = -\varepsilon e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}a} V$$

trennen und an der rechten Endfläche durch die Stromdichte

$$s'_2 = \varepsilon e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+da)} V$$

sich wieder vereinigen. Daraus entspringt ein Vektorpotential in der Y-Richtung:

$$dA_2 = \left\{ \frac{s'_2 \left(t - \frac{r'}{V} \right)}{V r'} + \frac{s_2 \left(t - \frac{r}{V} \right)}{V r} \right\} db dc,$$

wo jetzt $r' = r - \frac{x-a}{r} da$ ist. Ausführlich dargestellt hat man

$$dA_2 = \varepsilon \left\{ \frac{1}{r'} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+da+r')} - \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a+r)} \right\} db dc.$$

In endgültiger Form ergibt sich

$$dA_2 = \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial a} = -\varepsilon d\tau \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{2\pi i}{\lambda} \psi \right). \quad (8)$$

An den zuletzt genannten Endflächen strömen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens, ein skalares Potential entfällt daher. Ebenso ist

$$dA_3 = 0. \quad (9)$$

Alles, was bisher über elektrische Größen gesagt wurde, gilt genau auch für die entsprechenden magnetischen, wenn nur die Y-Richtung mit der Z-Richtung vertauscht wird. Es gilt daher

$$\left. \begin{aligned} d\varphi &= -\varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial c} = \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial z}, & da_1 &= -\varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial c} = \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial z}, \\ da_2 &= 0, & da_3 &= \varepsilon d\tau \frac{\partial \psi}{\partial a} = -\varepsilon d\tau \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{2\pi i}{\lambda} \psi \right). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Nun integrieren wir jedes der erhaltenen Potentiale über das Volumen τ , das von der Fläche f eingeschlossen wird und behaupten, dadurch Belegungen gefunden zu haben, die innerhalb f die einfallende Welle, außerhalb aber das Feld 0 ergeben. Nach (2) folgt

$$E_1 = \int \varepsilon \left\{ -\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right\} d\tau = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} E_2 &= \int \varepsilon \left\{ -\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{2\pi i}{\lambda} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{2\pi i}{\lambda} \psi \right) - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right\} d\tau \\ &= \int -\varepsilon \left(\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \right) d\tau, \end{aligned} \quad (12)$$

$$E_3 = \int \varepsilon \left\{ -\frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \right\} d\tau = 0. \quad (13)$$

Bekanntlich ist

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = -4\pi e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} q} \delta(x-a) \delta(y-b) \delta(z-c), \quad (14)$$

wo δ die Diracsche Funktion bezeichnet. In einem inneren Punkt nimmt daher die Komponente E_2 den Wert (3) an, in äußeren Punkten verschwindet sie.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den magnetischen Feldgrößen. H_1 und H_2 sind identisch Null, H_3 verhält sich wie E_2 .

Damit ist erwiesen, daß die geschilderten Belegungen und Ströme für ebene Wellen dasselbe leisten, wie das Kirchhoffsche Integral auf jede einzelne der 6 Feldkomponenten angewandt.

Der nächste Schritt besteht darin, die Potentialausdrücke, die sich vorläufig als Volumenintegrale darstellen, in Flächenintegrale über f zu verwandeln. Mit Hilfe des Gaußschen Satzes läßt sich das ohne Rechnung durchführen. Es bedeute n die innere Normale der Fläche. Dann ergibt sich sofort:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= -\varepsilon \int \frac{\partial \psi}{\partial b} da db dc = \varepsilon \int \psi \cos(ny) df, & A_1 &= \varepsilon \int \psi \cos(ny) df, \\ A_2 &= -\varepsilon \int \psi \cos(nx) df, & A_3 &= 0, \\ \varphi &= \varepsilon \int \psi \cos(nz) df, & a_1 &= \varepsilon \int \psi \cos(nz) df, & a_2 &= 0, \\ & & a_3 &= -\varepsilon \int \psi \cos(nx) df. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die näherungsweise Bestimmung des gebeugten Lichtes kann jetzt ganz nach hergebrachter Weise erfolgen. Die Beugungsöffnung wird durch die dem Beugungsraume zugewandte Seite des Schirmes und weiterhin durch eine unendlich ferne Fläche zu einer geschlossenen ergänzt. Längs der beiden letzteren sind die elektrischen und magnetischen Feldstärken zu vernachlässigen, so daß die Integrale (15) nur über die Beugungsöffnung zu erstrecken sind. An dieser aber mögen die Feldstärken die Werte der ungestörten Welle besitzen. Selbstverständlich gilt auch hier, daß jede durch den Schirmrand begrenzte Fläche zu demselben Beugungsergebnis führt.

Damit wären die grundsätzlichen Erörterungen beendet, wenn nicht die Begrenzung der Fläche f einen Zusatz notwendig machen würde. Da die induzierten Ladungen verschiedenen Vorzeichens, die an der Fläche entlang von links nach rechts strömen, sich nun nicht mehr vereinigen können, müssen sie die Randlinie aufladen. Daß das keine gekünstelte Konstruktion ist, zeigt die unmittelbare Anschauung. Da die einfallenden

elektrischen Kraftlinien im Schirme absorbiert werden, müssen die Linienstücke, die durch die Öffnung gehen, am Rande haften bleiben. Anfang und Ende dieser Linien bedeuten aber Ladungen. Erreichen nun auch entgegengesetzt gerichtete Kraftlinien den Schirrand, so werden die Ladungen dort im Takte der Frequenz zeitweise zu 0 und die Kraftlinien laufen als geschlossene Kurven weiter, ganz wie im Falle des Hertz'schen Oszillators.

Die Aufladungen an der Randkurve bedingen ein zusätzliches skalares Potential. Um es zu bestimmen, bezeichnen wir die drei Komponenten des Randkurvenelements dl mit da , db , dc . Es wird nun dc durch die oben besprochenen Konvektionstromdichten $s_1 = \rho V$ bzw. $s'_1 = \rho' V$ aufgeladen. Die entsprechenden Stromstärken sind $di_1 = \rho V dc$ bzw. $di'_1 = \rho' V dc$. Erstere lädt den unteren, letztere den oberen Teil der Randkurve auf. Die angehäuften Ladungen sind zur Zeit t

$$de = dc \int_{t_1}^t \rho V dt = \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} e^{-\frac{2\pi i t}{\lambda}} dc, \quad de' = -\varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} e^{-\frac{2\pi i t}{\lambda}} a' dc,$$

wo t_1 einen Zeitpunkt verschwindender Ladung bezeichnet. Danach ergibt sich das skalare Potential der Randkurve l

$$\Phi_l = -\varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} \int \frac{1}{r'} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a' + r')} dc + \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} \int \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(a + r)} dc,$$

wobei das erste Integral sich auf den oberen, das zweite auf den unteren Teil der Kurve erstreckt.

Es wäre sehr unbequem, neben Flächenintegralen auch Linienintegrale berechnen zu müssen. Leicht nachweislich läßt sich jedoch Φ_l in Form eines Flächenintegrals schreiben:

$$\Phi_l = \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} \int \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial a} \cos(ny) - \frac{\partial \psi}{\partial b} \cos(nx) \right\} df. \quad (16)$$

Das entsprechende magnetische Aufladungspotential wird:

$$\varphi_l = \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} \int \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial a} \cos(nz) - \frac{\partial \psi}{\partial c} \cos(nx) \right\} df. \quad (17)$$

Es muß hervorgehoben werden, daß das Hinzufügen dieser Potentiale zu den oben abgeleiteten unsere Ergebnisse, die sich auf geschlossene Flächen beziehen, in keiner Weise beeinflußt. Bei solchen zieht sich die Randkurve in einen Punkt zusammen und die Aufladungspotentiale verschwinden.

Die Form der Potentiale gibt jetzt deutlich zu erkennen, um welche elektrische und magnetische Felderreges es sich handelt. Das zweite Glied

von Φ_1 in (16) und A_2 in (15) beschreiben einen schwingenden elektrischen Dipol, dessen Achse der Y-Achse parallel liegt und der das Moment

$$M_2 = -\varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a} \cos(ny) df$$

besitzt. Das erste Glied von Φ_1 in (16), sowie Φ und A_1 aus (15) kennzeichnen einen schwingenden elektrischen Dipol, dessen Moment der X-Achse parallel ist und die Größe

$$M_1 = \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a} \cos(ny) df$$

hat. Beide vereinigen sich zu einem Dipol, der in der Schnittlinie der Beugungsfläche mit der Schwingungsebene des elektrischen Vektors liegt und ein Moment vom Betrage

$$M = \varepsilon \frac{\lambda}{2\pi i} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} a} \sin(nz) df$$

aufweist. Die Oszillationen dieser Flächendipole erfolgen im Takte der Lichtschwingung. Ganz ähnliches gilt von den magnetischen Oszillatoren. Man hat nur die Y-Richtung mit der Z-Richtung zu vertauschen.

Nach diesem Ergebnis, das in seiner Anschaulichkeit nichts zu wünschen übrig läßt, kann nun leicht die eingangs angedeutete Verallgemeinerung für beliebig einfallendes Licht vorgenommen werden. Man denke sich die elektrischen und magnetischen Komponenten dieses Lichtes als Fourier-Summen dargestellt. Dann gilt für jede einzelne elementare ebene Welle das obige Resultat, das in den Potentialen (15), (16) und (17) zusammengefaßt ist. Werden die einzelnen Fourier-Wellen durch den Zeiger k voneinander unterschieden, so ändert sich in der Schreibweise der genannten Formeln folgendes. Jedes Potential wird als Summe dargestellt, z. B.

$$\Phi = \sum_k \left\{ s_k \int \psi_k \cos(n e_k) df \right\}.$$

ε_k hängt von der Amplitude A_k und der Frequenz ν_k der Partialwelle nach (4) ab. Da der Einfall jetzt allgemein nicht mehr in der Richtung der X-Achse erfolgt, sondern in einer beliebigen Richtung r_k , bedeutet jetzt ψ_k den Ausdruck

$$\psi_k = \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_k}(r+r_k)}.$$

Ebenso tritt an Stelle von $\cos(ny)$ der Ausdruck $\cos(n e_k)$, wo e_k diejenige Richtung bezeichnet, in der die elektrische Feldgröße \mathfrak{E}_k der k -ten Welle positiv gerechnet werden soll. Ganz ähnlich muß statt $\cos(nz) \cos(nh_k)$

und statt $\cos(n x) \cos(n r_k)$ geschrieben werden. Hier ist \mathfrak{h}_k die Richtung der positiv gerechneten magnetischen Feldstärke \mathfrak{H}_k und r_k die Einfallrichtung. Die drei Vektorpotentiale A_1, A_2, A_3 in (15) beziehen sich dann der Reihenfolge nach auf die Richtungen $\mathfrak{r}_k, \mathfrak{e}_k$ und \mathfrak{h}_k und sind in Komponenten, bezogen auf drei feste Achsen, zu zerlegen. Für jede einzelne Fourier-Welle gibt es die obigen Belegungen und Ströme, die in ihrer Gesamtheit innerhalb f das einfallende Feld, außerhalb aber 0 ergeben. Auch die auf der Beugungsfläche auftretenden Partialoszillatoren werden sich an jeder Stelle vektoriell zu resultierenden Dipolen zusammensetzen.

Es ist nicht Aufgabe dieser Skizze, im Zusammenhang mit der Lichtbeugung auf alle diese Einzelheiten näher einzugehen, da sich die Praxis auf ebene und Kugelwellen beschränkt. Was letztere anbelangt, so gestaltet sich die Umschreibung unserer Ergebnisse sehr einfach. Die punktförmige Lichtquelle liege auf der negativen X-Achse und das polarisierte Licht schwinde parallel der Y-Achse. Dann hat man für die einfallende Welle:

$$E_1 = 0, \quad E_2 = \frac{A}{r'} e^{2\pi i v t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} r'},$$

$$E_3 = 0, \quad H_1 = 0, \quad H_2 = 0, \quad H_3 = \frac{A}{r'} e^{2\pi i v t} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} r'},$$

wo A zwar allgemein richtungsabhängig ist, bei der Kleinheit der Beugungsöffnung aber für die ganze Ausdehnung derselben als konstant betrachtet werden kann. r' ist die Entfernung der Lichtquelle von einem Punkt der Beugungsöffnung. Demzufolge nimmt ψ die Gestalt an:

$$\psi = \frac{A}{r'} e^{2\pi i v t} \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (r' + r)}.$$

Im Nenner des Amplitudenfaktors kann r' als konstant gelten, in der Phasenfunktion aber muß es als veränderlich betrachtet werden. Die Potentiale A_1, A_2, A_3 usw. in (15) behalten ihre ursprüngliche Bedeutung als solche, die sich auf drei feste Achsen X, Y, Z beziehen, da sowohl die Feldrichtungen als auch die Einfallrichtung für die ganze Öffnung als unveränderlich angesehen werden dürfen.

Wir kehren nun zu unserem ursprünglichen Problem der ebenen Welle zurück, mit dem Zweck, den Vergleich mit der Kirchhoffschen Theorie durchzuführen.

Setzt man die Potentiale (15), (16) und (17) in (2) ein, so erhält man Glieder verschiedener Größenordnung, da ja r groß gegenüber λ ist. Die Glieder höchster Ordnung erhält man, wenn die in (2) angedeuteten Differentiationen nur auf den Phasenfaktor in ψ angewendet werden. Wir be-

beschränken uns auf ein Flächenelement df , unterdrücken also das Integralzeichen. So ergibt sich für das gebeugte Licht:

$$\left. \begin{aligned} dE_1 &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \left\{ -\frac{r^2 - (x-a)^2}{r^2} \cos(ny) - \frac{(y-b)(r+x-a)}{r^2} \cos(nx) \right\} df, \\ dE_2 &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \left\{ \frac{(x-a)(y-b)}{r^2} \cos(ny) + \frac{r(r+x-a) - (y-b)^2}{r^2} \cos(nx) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{z-c}{r} \cos(nz) \right\} df, \\ dE_3 &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \left\{ \frac{(x-a)(z-c)}{r^2} \cos(ny) - \frac{(y-b)(z-c)}{r^2} \cos(nx) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{y-b}{r} \cos(nz) \right\} df. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Die Divergenzgleichung wird durch die Lorentzsche Art der Feldbestimmung mitberücksichtigt, ein gesonderter Beweis der Divergenzfreiheit erübrigt sich daher. In den Ausdrücken (18) gelangt sie übrigens dadurch zum Ausdruck — indem nur die Phasenfunktion differenziert wird — daß der elektrische Vektor senkrecht zu r ist.

Der Vergleich mit der bisherigen Theorie wird erleichtert, wenn man aus (18) diejenigen Feldgrößen berechnet, die von $df \cos(ny)$, $df \cos(nx)$ und $df \cos(nz)$ getrennt herrühren. Zu diesem Zwecke quadrierte und addierte man die Glieder der rechtsseitigen ersten Kolonne und nehme dann die Quadratwurzel. Ähnlich verfähre man mit der zweiten und dritten Kolonne. Auf diese Weise erhält man:

$$\left. \begin{aligned} dE_{(ny)} &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \frac{\sqrt{(y-b)^2 + (z-c)^2}}{r} \cos(ny) df, \\ dE_{(nx)} &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \frac{r+x-a}{r} \cos(nx) df, \\ dE_{(nz)} &= 4\pi \frac{\varepsilon i}{2\lambda} \psi \frac{\sqrt{(y-b)^2 + (z-c)^2}}{r} \cos(nz) df, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Diese drei Feldgrößen haben im Raume keine gemeinsame Richtung, ihre genaue Lage interessiert uns aber augenblicklich nicht.

Die Berechnung des gebeugten Lichtes nach der bisherigen Art wird vereinfacht durch die Bemerkung, daß sich (1) umschreiben läßt in

$$s = \frac{1}{4\pi} \int \left\{ s \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} - \frac{\partial s}{\partial n} \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} \right) \right\} df, \quad (20)$$

wenn die Zeitabhängigkeit von s nur im Auftreten des Faktors $e^{2\pi i v t}$ besteht. Das einfallende Licht ist durch (3) gegeben. Für $s = E_1$ oder $s = E_3$ folgt sofort, da diese Größen und auch ihre Ableitungen nach n

an der Öffnung Null sind, sie auch im Beugungsraum verschwinden müssen. Für $s = E_2$ gilt:

$$s = 4\pi\epsilon e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}a},$$

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{\partial s}{\partial a} \cos(nx) = -\frac{2\pi i}{\lambda} s \cos(nx),$$

$$\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} \right) = \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i r}{\lambda}} \cdot \frac{2\pi i}{\lambda} \left(\frac{x-a}{r} \cos(nx) + \right.$$

$$\left. + \frac{y-b}{r} \cos(ny) + \frac{z-c}{r} \cos(nz) \right).$$

Nach (20) ergibt sich

$$ds = 4\pi \frac{\epsilon i}{2\lambda} \psi \left\{ \frac{r+x-a}{r} \cos(nx) + \frac{y-b}{r} \cos(ny) + \frac{z-c}{r} \cos(nz) \right\} df. \quad (21)$$

Die Divergenzfreiheit des Lichtvektors würde nun erfordern, daß $\frac{\partial s}{\partial y} = 0$ wäre. Das ist natürlich keineswegs der Fall. Daraus ist zu schließen, daß die Art der Näherung, in (20) für alle Komponenten jene Werte von s und $\frac{\partial s}{\partial n}$ einzusetzen, wie sie in der einfallenden Welle vorhanden sind, sich sehr schlecht auswirkt.

Der Vergleich von (21) mit (19) zeigt als wichtigstes Ergebnis die vollkommene Übereinstimmung der Phase. Erinuert man sich daran, daß in der Anwendung auf kleine Beugungsöffnungen der Amplitudenfaktor als konstant vor das Integral gesetzt und nur die Phasenfunktion integriert wird, so ersieht man daraus, daß nach beiden Behandlungsweisen sich dieselben Lagen der Maxima und Minima der Intensität ergeben müssen. Man darf das geradezu als empirische Bestätigung des hier eingeführten Beugungsprinzips betrachten.

Auch ein Vergleich der Amplituden ist interessant. Es zeigt sich, daß die zu $\cos(nx)$ gehörigen Amplituden genau gleich sind. Das bedeutet, daß bei senkrechtem Einfall des Lichtes auf die Beugungsöffnung nicht nur die Phasen, sondern auch die Amplituden übereinstimmen. Ein Unterschied bleibt trotzdem bestehen, denn während die Kirchhoffsche Methode die ganze Lichtschwingung als reine Y-Komponente darstellt, erfolgen nach unseren Betrachtungen die Schwingungen immer normal zur jeweiligen r -Richtung.

Die zu $\cos(ny)$ und $\cos(nz)$ gehörigen Amplituden zeigen Unterschiede an, da $y-b$ bzw. $r-c$ an Stelle von $\sqrt{(y-b)^2 + (z-c)^2}$ steht. Im beobachtbaren Bereich wird das bei großen Beugungswinkeln zu geringen Verschiebungen gegenüber der bisher berechneten Helligkeitstönung führen.

Schließlich soll noch kurz der Polarisationszustand des vom Flächenelement df ausgesandten Lichtes besprochen werden. Die elektrischen

Kraftlinien der Dipolstrahlung sind bekanntlich Meridiankreise der Schwingungsachse, die magnetischen Kraftlinien Parallelkreise. Beim magnetischen Dipol gerade umgekehrt. Aus den Komponenten (18) ist nun ersichtlich, daß der zu $\cos(ny)$ gehörige Anteil des elektrischen Vektors von einem elektrischen Dipol her stammt, der zu $\cos(nz)$ proportionale Teil aber von einem magnetischen Dipol, die beide in der X -Richtung schwingen. Die entspringenden elektrischen Kraftlinien sind die soeben erwähnten Kreise. Die vektorielle Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten. Endlich kommt der von $\cos(nx)$ her stammende elektrische Vektor einem elektrischen Dipol zu, der parallel der Y -Achse, und einem magnetischen, der in gleicher Phase parallel der Z -Achse schwingt. Die so entstehenden elektrischen Kraftlinien, die, wie schon erwähnt, dem senkrechten Einfall angehören, liegen auf Kugeln mit df als Mittelpunkt, da sie ja auf r senkrecht stehen. Da außerdem in diesem Falle

$$\frac{dE_1}{dE_3} = \frac{r+x-a}{z-c}$$

ist, liegen sie auch in Ebenen, die zur Y -Achse parallel sind und alle durch einen Punkt gehen, den man erhält, wenn man von df an in der negativen Einfallrichtung ($-X$ -Richtung) die Entfernung r aufträgt. Ihre stereographische Projektion von diesem Pol aus auf eine Ebene durch df und senkrecht zur X -Achse sind demnach zur Y -Achse parallele Geraden. Die Projektion der magnetischen Kraftlinien aber Geraden parallel zur Z -Achse. Diese Projektionen ergeben daher das Bild der einfallenden Kraftlinien.

Erwähnt sei, daß die besprochenen Kugellinien von J. Fröhlich gelegentlich isogonale Linien genannt wurden.

Ist die Öffnung im Schirme nicht zu groß, so kann sie vom Standpunkt der Polarisierung aus unbedenklich als Flächenelement betrachtet werden und alles Gesagte bleibt auch für kleine endliche Öffnungen in Geltung.

Es soll hervorgehoben werden, daß für senkrechten Lichteinfall die beiden Theorien sich sehr nahestehen. Wie oben gezeigt wurde, sind nach der älteren Ableitung die elektrischen Kraftlinien als Richtungen der einzig vorhandenen dE_2 -Komponente zur Y -Achse parallele Geraden. Bei mäßigen Beobachtungswinkeln fallen diese tatsächlich mit den isogonalen Linien zusammen.

Im Falle von Kugelwellen wird man, wie schon erwähnt, wegen der Kleinheit der Beugungsöffnung eine mittlere Einfallrichtung festlegen können und hat dann bei senkrechtem Einfall und linear polarisiertem Licht ebenfalls ein isogonales Kraftlinienbild.

Budapest, am 14. Dezember 1941.

Über die Lichtzerstreuung und die Kerr-Konstante von kugelsymmetrischen Molekülen.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

(Eingegangen am 3. Januar 1942.)

Im ersten Teil der Arbeit wird die Lichtzerstreuung von asymmetrischen Molekülen unter Hinzunahme des Rotations-Raman-Effektes und Berücksichtigung der schon bei normaler Temperatur angeregten Oszillationszustände nach der Quantenmechanik berechnet. Mit Hilfe der quantenmechanischen Formeln für den Kerr-Effekt werden dann zu den klassischen Formeln analoge Zusammenhänge zwischen den Depolarisationsgrad und der Kerr-Konstante ganz allgemein für asymmetrische Moleküle hergeleitet und dann auf kugelsymmetrische Moleküle spezialisiert. Das Verhalten des Voigt-Anteils und des dazu analogen Polarisationsanteils wird bei kugelsymmetrischen Molekülen berechnet. Die Größenordnung der von der Rotationsverzerrung herrührenden Anisotropie wird abgeschätzt und als unbedeutend klein gefunden. Die Frequenzabhängigkeit und die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Glieder wird besprochen und im letzten Teil der Arbeit wird darauf hingewiesen, wie man mit Hilfe dieser Abhängigkeiten und den hier hergeleiteten Zusammenhängen zwischen Depolarisationsgrad und Kerr-Konstante experimentell darüber entscheiden kann, welcher Effekt vorliegt.

Einleitung. Bekannterweise kann man aus den klassischen Formeln für den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung, für den Kerr-Effekt und den Brechungsindex die drei Hauptpolarisierbarkeiten eines asymmetrischen Moleküls, also das ganze Polarisationsellipsoid berechnen¹⁾. Aus der Quantenmechanik folgen noch weitere Glieder in den Formeln für die Lichtzerstreuung und den Kerr-Effekt, die jedoch meistens im Verhältnis zu den schon aus der klassischen Theorie hergeleiteten Gliedern so klein sind, daß sie die auf klassischem Wege erhaltenen Resultate nur ganz unbemerkt beeinflussen. Die Verhältnisse werden jedoch ganz anders bei kugelsymmetrischen Molekülen, weil bei denen so die Depolarisation, wie die Kerr-Konstante nach der klassischen Theorie (und auch die derselben Theorie entsprechenden Glieder nach der Quantenmechanik) verschwinden. Die vorher erwähnten weiteren Glieder werden also in diesem Falle für den in mehreren Fällen beobachteten jedoch kleinen Effekt allein verantwortlich sein.

¹⁾ Vgl. z. B. H. A. Stuart, Molekülstruktur. Berlin, Springer, 1934. VI. Kapitel und H. A. Stuart u. H. G. Trieschmann, Lichtzerstreuung (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, Abschn. II). Leipzig 1936.

Für das Auftreten solcher Glieder kommen folgende Ursachen in Betracht: Erstens wird ein Oszillationszustand des fraglichen Moleküls angeregt, so ändert sich sein Polarisationsellipsoid, also auch der Depolarisationsgrad und der Kerr-Effekt. Zweitens entsteht das der klassischen Langevin-Bornschen Orientierungstheorie entsprechende Dipolglied und Anisotropieglied beim Kerr-Effekt aus der Entwicklung des Boltzmann-Faktors nach der Feldintensität; aus der Entwicklung der Eigenfrequenzen und der Übergangswahrscheinlichkeiten entstehen jedoch noch weitere Glieder, die in der klassischen Orientierungstheorie nicht mehr enthalten sind. Drittens ändern sich auch die Polarisierbarkeiten eines Moleküls infolge der Rotationsverzerrung. Dieser Effekt würde bei kugelsymmetrischen Molekülen ebenfalls einen endlichen Kerr-Effekt und eine Depolarisation des gestreuten Lichtes verursachen. Die Größenordnung desselben ist jedoch, wie wir sehen werden, bei normaler Temperatur viel zu klein, um beobachtet werden zu können. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist deshalb die Berechnung dieser Glieder und die Herleitung von der klassischen Theorie entsprechenden Zusammenhängen zwischen dem Depolarisationsgrad und der Kerr-Konstante nach der Quantenmechanik. Zu diesem Zwecke müssen wir aber zuerst den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung unter Berücksichtigung der angeregten Oszillationsniveaus für asymmetrische Moleküle nach derselben Methode berechnen, nach der die Theorie des Kerr-Effektes vom Verfasser ¹⁾ ausgearbeitet wurde. Dieses Verfahren ist der klassischen Herleitung weitgehend analog und läßt eben deshalb sehr anschaulich die gegenüber der klassischen Theorie auftretenden Unterschiede erkennen.

1. Theorie der Lichtzerstreuung von asymmetrischen Molekülen nach der Quantenmechanik.

Nehmen wir an, daß das Licht parallel zur raumfesten X-Achse einfällt und der elektrische Vektor $\mathfrak{E} = A \cos 2\pi \nu t$ parallel zur Z-Achse schwingt. Aus der Heisenberg-Kramersschen Dispersionsformel

$$P_1(nm) = \frac{1}{2} e^{2\pi i \{ \nu(nm) + \nu \} t} \sum_k \left(\frac{P_0(nk) P_0(km) \mathfrak{E}}{\hbar \{ \nu(km) + \nu \}} - \frac{(P_0(nk) \mathfrak{E}) P_0(km)}{\hbar \{ \nu(nk) + \nu \}} \right) + \\ + \frac{1}{2} e^{2\pi i \{ \nu(nm) - \nu \} t} \sum_k \left(\frac{P_0(nk) P_0(km) \mathfrak{E}}{\hbar \{ \nu(km) - \nu \}} - \frac{(P_0(nk) \mathfrak{E}) P_0(km)}{\hbar \{ \nu(nk) - \nu \}} \right) \quad (1)$$

¹⁾ Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **73**, 386, 1932; **82**, 660, 1933 u. **86**, 392, 1933. Im folgenden als l. c. I, l. c. II und l. c. III zitiert.

folgt dann für das parallel zur Z-Achse infolge der Rayleigh-Streuung induzierte Moment

$$P_1 \begin{pmatrix} njm \\ njm \end{pmatrix} = \sum_{n'j'm'} \left(\frac{P_z \begin{pmatrix} njm \\ n'j'm' \end{pmatrix} P_z \begin{pmatrix} n'j'm' \\ njm \end{pmatrix}}{\hbar \left\{ \nu \begin{pmatrix} n'j' \\ nj \end{pmatrix} + \nu \right\}} + \frac{P_z \begin{pmatrix} njm \\ n'j'm' \end{pmatrix} P_z \begin{pmatrix} n'j'm' \\ njm \end{pmatrix}}{\hbar \left\{ \nu \begin{pmatrix} n'j' \\ nj \end{pmatrix} - \nu \right\}} \right) A \cos 2\pi \nu t. \quad (2)$$

Bekannterweise wird die wegen des Rotations-Raman-Effektes auftretende Streuung bei der Bestimmung des Depolarisationsgrades immer mitgemessen¹⁾. Für das von diesem Effekt ebenfalls parallel zur Z-Achse verursachte Moment folgt aus (1)

$$P_1 \begin{pmatrix} njm \\ nj''m'' \end{pmatrix} = \sum_{n'j'm'} \left(\frac{P_z \begin{pmatrix} njm \\ n'j'm' \end{pmatrix} P_z \begin{pmatrix} n'j'm' \\ nj''m'' \end{pmatrix}}{\hbar \left\{ \nu \begin{pmatrix} n'j' \\ nj'' \end{pmatrix} + \nu \right\}} + \frac{P_z \begin{pmatrix} njm \\ n'j'm' \end{pmatrix} P_z \begin{pmatrix} n'j'm' \\ nj''m'' \end{pmatrix}}{\hbar \left\{ \nu \begin{pmatrix} n'j' \\ nj'' \end{pmatrix} - \nu \right\}} \right) A \cos 2\pi \{ \nu - \nu(j''j) \} t. \quad (3)$$

n bedeutet hier die Elektronenquantenzahl und alle Oszillationsquantenzahlen, also die Quantenzahlen, deren Änderung die schnellen Frequenzen verursacht. j bedeutet alle den Rotationszustand charakterisierenden Quantenzahlen, also bei einem zweiatomigen Molekül im Σ -Zustande einfach die Quantenzahl des totalen Drehimpulses, in einem anderen Zustande muß außerdem auch noch die Quantenzahl A hinzugerechnet werden, beim symmetrischen Kreisel bedeutet j die Quantenzahl des totalen Drehimpulses J und außerdem die zum Drehimpuls um die Figurenachse gehörende Quantenzahl, die Reiche und Rademacher²⁾ mit τ und Dennison mit K bezeichnet. Bei asymmetrischen Molekülen bedeutet j erstens wieder die Quantenzahl des totalen Drehimpulses J und außerdem die von Kramers und Ittmann³⁾ eingeführte Quanten-

¹⁾ Vgl. C. V. Raman u. K. S. Krishnan, *Nature* **122**, 882, 1929. —

²⁾ F. Reiche u. H. Rademacher, *ZS. f. Phys.* **39**, 444, 1926. — ³⁾ H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, *ZS. f. Phys.* **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1929 u. **60**, 663, 1930; vgl. auch O. Klein, ebenda **58**, 730, 1929; S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34**, 243, 1929; H. Casimir, *ZS. f. Phys.* **59**, 623, 1930; D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280, 1931; H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **38**, 1432, 1931; J. H. Van Vleck, ebenda **47**, 487, 1935; C. Eckart, ebenda **47**, 552, 1935 und N. Metropolis, ebenda **60**, 283 u. 295, 1941.

zahl n . m ist die magnetische Quantenzahl. Summieren müssen wir über alle nach den Auswahlregeln erlaubten Übergänge. Für z -Komponenten ist selbstverständlich immer $m = m' = m''$.

Für das in der Richtung der Y -Achse gestreute Licht, dessen elektrischer Vektor zur ursprünglichen Z -Richtung parallel steht, erhalten wir dann aus (2) und (3)

$$I_z = \text{const} \frac{N}{Z} \sum_{j''m''} \sum_{jm} e^{-\frac{W(nj)}{kT}} \left[\sum_{n'j'm'} \left(\frac{P_z(n'j'm') P_z(n'j''m'')}{\hbar \left\{ \nu(n'j'') + \nu \right\}} + \frac{P_z(n'j'm') P_z(n'j''m'')}{\hbar \left\{ \nu(n'j'') - \nu \right\}} \right) \right]^2, \quad (4)$$

wo N die Avogadro'sche Zahl, Z die Zustandssumme und $W(nj)$ die Energie des zu (nj) gehörenden Zustandes bedeutet.

Analog zu der in l. c. besprochenen Methode transformieren wir jetzt vom raumfesten auf ein molekülfestes Koordinatensystem, die letzteren Koordinaten bezeichnen wir mit \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} , dann folgt

$$\Sigma e z = \varphi_{13} \Sigma e \bar{x} + \varphi_{23} \Sigma e \bar{y} + \varphi_{33} \Sigma e \bar{z}, \quad (5)$$

wo die φ die Richtungs cosinus bedeuten (vgl. die Tabelle 1). Die Eigenfunktionen zerlegen wir in einen Elektronenanteil f , einen Oszillationsanteil g und einen Rotationsanteil Θ . Also

$$\psi(njm) = f g(n) \Theta_j^m = F(n) \Theta_j^m. \quad (6)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} P_z(n'j'm') &= \iint \psi(njm) \Sigma e z \psi^*(n'j'm') d\tau d\omega \\ &= \int \Theta_m^j \varphi_{13} \Theta_m^{*j'} d\omega \cdot \int F(n) \Sigma e \bar{x} F^*(n') d\tau + \int \Theta_m^j \varphi_{23} \Theta_m^{*j'} d\omega \times \\ &\quad \times \int F(n) \Sigma e \bar{y} F^*(n') d\tau + \int \Theta_m^j \varphi_{33} \Theta_m^{*j'} d\omega \times \\ &\quad \times \int F(n) \Sigma e \bar{z} F^*(n') d\tau, \end{aligned} \quad (7)$$

Tabelle 1.

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
\bar{x}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}
\bar{y}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}
\bar{z}	φ_{31}	φ_{32}	φ_{33}

wo $d\tau$ die Integration über alle Koordinaten im molekülfesten System und $d\omega$ die Integration über die Eulerschen Winkel bedeutet. Führen wir noch die Bezeichnungen

$$\int F(n) \sum e_{\bar{q}} F^*(n') d\tau = p_{\bar{q}}(nn') \text{ und } \int \Theta_m^j \varphi_{lk} \Theta_m^{*j'} d\omega = \varphi_{lk}(jm; j'm') \quad (8)$$

ein und vernachlässigen neben den schnellen Elektronensprungs- und Oszillationsfrequenzen, die langsamen Rotationsfrequenzen, so folgt für die eckige Klammer in (4):

$$\begin{aligned} & \sum_{n'j'm'} \left(\frac{P_z(njm) P_z(n'j'm')}{h \{v(n'j') + v\}} + \frac{P_z(njm) P_z(n'j'm')}{h \{v(n'j') - v\}} \right) \\ &= \frac{1}{h} \sum_{n'} \left(\frac{|p_{\bar{x}}(nn')|^2}{v(n'n) + v} + \frac{|p_{\bar{x}}(nn')|^2}{v(n'n) - v} \right) \sum_{j'm'} \varphi_{13}(jm; j'm') \varphi_{13}(j'm'; j''m'') + \\ &+ \frac{1}{h} \sum_{n'} \left(\frac{|p_{\bar{y}}(nn')|^2}{v(n'n) + v} + \frac{|p_{\bar{y}}(nn')|^2}{v(n'n) - v} \right) \sum_{j'm'} \varphi_{23}(jm; j'm') \varphi_{23}(j'm'; j''m'') + \\ &+ \frac{1}{h} \sum_{n'} \left(\frac{|p_{\bar{z}}(nn')|^2}{v(n'n) + v} + \frac{|p_{\bar{z}}(nn')|^2}{v(n'n) - v} \right) \sum_{j'm'} \varphi_{33}(jm; j'm') \varphi_{33}(j'm'; j''m''). \quad (9) \end{aligned}$$

Bei der Herleitung von (9) haben wir gleich angenommen, daß das Polarisationsellipsoid des Moleküls auf Hauptachsen transformiert ist, also daß die bilinearen Glieder, die zu (9) noch hinzukommen würden: verschwinden. Die Hauptpolarisierbarkeit des Moleküls entlang der \bar{x} -Achse,

$$\frac{1}{h} \sum_{n'} \left(\frac{|p_{\bar{x}}(nn')|^2}{v(n'n) + v} + \frac{|p_{\bar{x}}(nn')|^2}{v(n'n) - v} \right) = \frac{1}{h} \sum_{n'} \frac{2v(n'n) |p_{\bar{x}}(nn')|^2}{v^2(n'n) - v^2} \quad (10)$$

bezeichnen wir mit $\beta_1(n)$, eine analoge Bedeutung haben $\beta_2(n)$ und $\beta_3(n)$,

Setzen wir unsere Resultate in (4) ein, so folgt

$$\begin{aligned} I_z = \text{const} \frac{N}{Z} \sum_{j''m''} \sum_{njm} e^{-\frac{W(nj)}{kT}} & \left\{ \beta_1^2(n) \left[\sum_{j'm'} \varphi_{13}(jm; j'm') \varphi_{13}(j'm'; j''m'') \right]^2 + \right. \\ & + \beta_2^2(n) \left[\sum_{j'm'} \varphi_{23}(jm; j'm') \varphi_{23}(j'm'; j''m'') \right]^2 + \\ & + \beta_3^2(n) \left[\sum_{j'm'} \varphi_{33}(jm; j'm') \varphi_{33}(j'm'; j''m'') \right]^2 + 2\beta_1(n)\beta_2(n) \times \\ & \times \sum_{j'm'} \varphi_{13}(jm; j'm') \varphi_{13}(j'm'; j''m'') \sum_{j'm'} \varphi_{23}(jm; j'm') \varphi_{23}(j'm'; j''m'') + \\ & + 2\beta_2(n)\beta_3(n) \sum_{j'm'} \varphi_{23}(jm; j'm') \varphi_{23}(j'm'; j''m'') \times \\ & \times \sum_{j'm'} \varphi_{33}(jm; j'm') \varphi_{33}(j'm'; j''m'') + \\ & + 2\beta_3(n)\beta_1(n) \sum_{j'm'} \varphi_{33}(jm; j'm') \varphi_{33}(j'm'; j''m'') \times \\ & \times \sum_{j'm'} \varphi_{13}(jm; j'm') \varphi_{13}(j'm'; j''m'') \left. \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

Betrachten wir jetzt die Summen vom Typ

$$\sum_{j''m''} \sum_m \left\{ \sum_{j'm'} \varphi_{hi}(jm; j'm') \varphi_{hi}(j'm'; j''m'') \times \right. \\ \left. \times \sum_{j'm'} \varphi_{ki}(jm; j'm') \varphi_{ki}(j'm'; j''m'') \right\}. \quad (12)$$

Nach den Regeln der Matrizenmultiplikation können wir dafür schreiben

$$\sum_{j''m''} \sum_m \psi_{hi}^2(jm; j''m'') \varphi_{ki}^2(jm; j''m''). \quad (13)$$

Die in (12) stehenden Matrizenelemente sind beim Rayleigh-Effekt die Übergangswahrscheinlichkeiten im Rotationsspektrum eines Moleküls. Bei zweiatomigen Molekülen entsprechen denen die in der Bandenspektroskopie benutzten Formeln, für den symmetrischen Kreisel wurden dieselben von Rademacher und Reiche¹⁾ hergeleitet. Beim asymmetrischen Kreisel haben Kramers und Ittmann²⁾ solche Formeln angegeben. Für die Rotations-Raman-Übergänge wurden die den Matrizenelementen in (12) bzw. (13) entsprechenden Formeln für zweiatomige Moleküle von Manneback³⁾ und für den symmetrischen und Kugelkreisel von Placzek und Teller⁴⁾ angegeben. Für den asymmetrischen Kreisel sind dieselben noch nicht berechnet. Die Auswahlregeln, die in (13) bei Raman-Übergängen berücksichtigt werden müssen, sind bei zweiatomigen Molekülen im Σ -Zustand $\Delta j = \pm 2$, in anderen Zuständen außerdem auch $\Delta j = \pm 1$, bei dem symmetrischen Kreisel, wo nach unserer Bezeichnungsweise jetzt j gleichzeitig die Quantenzahl des totalen Drehimpulses J und die des Drehimpulses um die Figurenachse K bezeichnet, sind dieselben $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ und für den einzig wichtigen Fall, in dem die Symmetrieachse des Polarisationsellipsoids und des Moleküls zusammenfallen, $\Delta K = 0$, bei den asymmetrischen Kreisel haben wir $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, für die Auswahlregeln für die zweite von Kramers und Ittmann eingeführte Quantenzahl n sei auf die zitierten Arbeiten verwiesen. Bei kugelsymmetrischen Molekülen gibt es überhaupt keinen Rotations-Raman-Effekt.

Mit Hilfe dieser Formeln wäre es aber eine sehr langwierige Rechnung, Summen vom Typ (13) zu berechnen und für ein asymmetrisches Molekül,

¹⁾ H. Rademacher u. F. Reiche, ZS. f. Phys. 41, 453, 1927. Die selben Formeln erhielt auch D. M. Dennison (Phys. Rev. 28, 318, 1926) aus der Matrizen-theorie. Vgl. auch H. Hönl u. F. London, ZS. f. Phys. 33, 803, 1926.

— ²⁾ H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. 60, 663, 1930. —

³⁾ C. Manneback, ebenda 62, 224, 1930 u. 65, 574, 1930. — ⁴⁾ G. Placzek u. E. Teller, ebenda 81, 209, 1933.

das ja bei der Strukturbestimmung den wichtigsten Fall darstellt, wäre diese Berechnung überhaupt nicht durchführbar. Die explizite Kenntnis der Übergangsmomente ist jedoch gar nicht notwendig, weil wir aus (13) durch nochmalige Anwendung eines bekannten matrizentheoretischen Satzes

$$\sum_m \varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2(jm; jm) = \text{Spur } \varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2(j; j) \quad (14)$$

erhalten. Diese Spur ist aber eine Relativinvariante, in unserem Falle eine Drehinvariante, ist also unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Mit anderen Worten bedeutet das, daß (14) das $(2J+1)$ -fache des klassischen Mittelwertes von $\varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2$ ist. Zu mitteln ist dabei über alle Orientierungen des molekülfesten Koordinatensystems. J bedeutet die zu j gehörende Quantenzahl des totalen Drehimpulses.

Wir sehen also, daß wir ein von den bei den verschiedenen Molekültypen auftretenden Auswahlregeln ganz unabhängiges Resultat erhalten haben. Da die klassischen Mittelwerte bekannt sind¹⁾, so haben wir

$$\text{Spur } \varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2(j; j) = (2J+1) \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2} \quad (15)$$

und

$$\overline{\varphi_{hi}^4} = \frac{1}{5}, \quad \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2} = \frac{1}{15} \quad \text{und} \quad \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2} = \frac{2}{15}, \quad (16)$$

wo das zweimalige Überstreichen klassische Mittelwerte bedeutet.

Für das zweiatomige starre Molekül ist unser Resultat im Rotationszustande $j=0$ trivial, weil dann, da m ebenfalls gleich Null ist, von (14) nur ein Glied übrigbleibt. Da außerdem die Rotationseigenfunktion in diesem Falle konstant und einfach gleich dem Normierungsfaktor $(4\pi)^{-1/2}$ ist, so haben wir

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varphi_{hi}^2 \varphi_{kl}^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (17)$$

also unmittelbar den klassischen Mittelwert.

Setzen wir jetzt in (11) unsere Resultate von (12) bis (16) ein, so folgt

$$I_s = \text{const } \frac{N}{Z} \sum_{nj} e^{-\frac{W(nj)}{kT}} (2J+1) \left\{ \frac{1}{5} [\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)] + \right. \\ \left. + \frac{2}{15} [\beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n)] \right\}. \quad (18)$$

¹⁾ Z. B. J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. Les presses univ. de France. Paris 1929. S. 29.

Kann man annehmen, daß die Entfernung der einzelnen Rotationsniveaus bei den hier in Betracht kommenden angeregten Zuständen angenähert dieselbe sein wird wie im Grundzustande¹⁾, so haben wir für die Zustandssumme

$$Z = \sum_{nj} e^{-\frac{W(nj)}{kT}} (2J+1) = \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \cdot \sum_j e^{-\frac{W(j)}{kT}} (2J+1) \\ = S_0 \sum_j e^{-\frac{W(j)}{kT}} (2J+1). \quad (19)$$

Dieselbe Umformung können wir auch in (18) durchführen und erhalten den mit Hilfe von (19)

$$I_x = \text{const} \frac{N}{S_0} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \left\{ \frac{1}{5} [\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)] + \right. \\ \left. + \frac{2}{15} [\beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n)] \right\}. \quad (20)$$

Im folgenden wollen wir diese Formel, die in den meisten Fällen mit einer sehr guten Annäherung richtig sein wird, benutzen. Man kann aber unsere weiter unten hergeleiteten Formeln ohne jede Schwierigkeit auch auf den Fall der Benutzung von (18) verallgemeinern. Sind gar keine Oszillationszustände, sondern nur die Rotationsniveaus bemerkbar angeregt, so folgt aus (18) oder (20)

$$I_x = \text{const} \cdot N \frac{1}{15} \{ 3[\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2] + 2[\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 + \beta_3\beta_1] \} \quad (20a)$$

das bekannte klassische Resultat.

Für die Intensität des ebenfalls parallel zur Y-Achse gestreuten Lichtes, dessen elektrischer Vektor jedoch parallel zur Richtung des einfallenden Lichtes, also zur X-Achse orientiert ist, erhalten wir aus (1) analog zu (4)

$$I_x = \text{const} \frac{N}{Z} \sum_{j''m''} \sum_{njm} e^{-\frac{W(nj)}{kT}} \left[\sum_{n'j'm'} \left(\frac{P_x(n'j'm') P_z(n'j''m'')}{h \{ \nu(n'j') - \nu \}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{P_z(n'j'm') P_x(n'j''m'')}{h \{ \nu(n'j') - \nu \}} \right) \right]^2. \quad (21)$$

¹⁾ In der Bezeichnungsweise der Bandenspektroskopie bedeutet das, daß die dort mit Hilfe der Definition $B_{v'} - B_{v''} = -\alpha(v' - v'')$ eingeführte Konstante α klein sein soll.

Wir transformieren wieder auf molekülfeste Achsen:

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} \Sigma e z &= \varphi_{13} \Sigma e \bar{x} + \varphi_{23} \Sigma e \bar{y} + \varphi_{33} \Sigma e \bar{z} \\ \Sigma e x &= \varphi_{11} \Sigma e \bar{x} + \varphi_{21} \Sigma e \bar{y} + \varphi_{31} \Sigma e \bar{z} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Wenn wir (22) in (21) einsetzen, so ist der weitere Gedankengang den Rechnungen, die von (4) zu (18) geführt haben, vollständig analog. Außer den klassischen Mittelwerten (16) benötigen wir noch

$$\overline{\varphi_{ik} \varphi_{kl} \varphi_{li}} = -\frac{1}{30} \quad (23)$$

und erhalten dann analog zu (20)

$$I_x = \text{const} \frac{N}{S_0} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \frac{1}{15} \times \\ \times [\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n) - \beta_1(n)\beta_2(n) - \beta_2(n)\beta_3(n) - \beta_3(n)\beta_1(n)]. \quad (24)$$

Muß man wieder nur den Grundzustand der Elektronen- und Oszillationsniveaus berücksichtigen, so folgt

$$I_x = \text{const} N \frac{1}{15} \{ \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 - \beta_1\beta_2 - \beta_2\beta_3 - \beta_3\beta_1 \} \quad (25)$$

das bekannte klassische Resultat.

Aus (18) und (24) erhalten wir für den Depolarisationsgrad von linear polarisiertem Lichte, wenn eine beliebige Anzahl von höheren Zuständen bemerkbar angeregt ist:

$$\Delta' = \frac{I_x}{I_z} = \frac{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \{ \beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n) - \beta_1(n)\beta_2(n) - \beta_2(n)\beta_3(n) - \beta_3(n)\beta_1(n) \}}{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \{ 3[\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)] + 2[\beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n)] \}} \quad (26)$$

Und für den Depolarisationsgrad von natürlichem Licht

$$\Delta = \frac{2I_x}{I_x + I_z} = \frac{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \{ 2[\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n) - \beta_1(n)\beta_2(n) - \beta_2(n)\beta_3(n) - \beta_3(n)\beta_1(n)] \}}{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \{ 4[\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)] + \beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n) \}} \quad (27)$$

Weiter folgt aus (27) für die Anisotropie

$$\delta^2 = \frac{10\Delta}{6-7\Delta} = \frac{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \{ [\beta_1(n) - \beta_2(n)]^2 + [\beta_2(n) - \beta_3(n)]^2 + [\beta_3(n) - \beta_1(n)]^2 \}}{\sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} [\beta_1(n) + \beta_2(n) + \beta_3(n)]^2} \quad (28)$$

Kann man außer dem Grundzustand alle anderen vernachlässigen, so gehen unsere Formeln (26), (27) und (28) selbstverständlich alle in die aus der klassischen Theorie der molekularen Lichtzerstreuung hergeleiteten über.

Die klassischen Formeln wurden bekannterweise unter der Annahme von nichtrotierenden Molekülen hergeleitet. Cabannes und Rocard¹⁾ sowie Bhagavantam²⁾ haben es bei zweiatomigen Molekülen gezeigt, daß man bei Einführung der Molekülrotation zwar von der klassischen Theorie abweichende Resultate erhält, jedoch wieder auf die alten Formeln zurückgeführt wird, wenn man auch noch die von dem infolge der Molekülrotation auftretenden Rotations-Raman-Effekt herrührende Lichtintensität hinzuaddiert. Diese Resultate sind deshalb interessant, weil z. B. in der Theorie der von einem konstanten Dipolmoment verursachten Dielektrizitätskonstante von Gasen eine analoge quasiklassische die Molekülrotation nach der Bohrschen Quantentheorie berücksichtigende Theorie von der klassischen Theorie abweichende Ergebnisse ergeben hat³⁾, und man erst aus der Quantenmechanik wieder die alten Formeln herleiten konnte⁴⁾. Es läßt sich zeigen, daß auch ein analoger Fall in der Theorie vom Brechungsindex vorliegt.

Ein bezüglich unserer Betrachtungen besonders wichtiger Fall ist der, wenn das Molekül im Grundzustande kugelsymmetrisch ist und wir außerdem nur einen angeregten Oszillationszustand zu berücksichtigen haben. Bezeichnen wir die Polarisierbarkeit im Grundzustande mit $\beta = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3$, dann haben wir statt (26), (27) und (28)

$$\Delta' = \frac{I_x}{I_z} = \frac{\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n) - \beta_1(n)\beta_2(n) - \beta_2(n)\beta_3(n) - \beta_3(n)\beta_1(n)}{15\beta^2 e^{\frac{W(n)}{kT}} + 3\{\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)\} + 2\{\beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n)\}}, \quad (29)$$

$$\Delta = \frac{2I_x}{I_x + I_z} = \frac{2\{\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n) - \beta_1(n)\beta_2(n) - \beta_2(n)\beta_3(n) - \beta_3(n)\beta_1(n)\}}{15\beta^2 e^{\frac{W(n)}{kT}} + 4[\beta_1^2(n) + \beta_2^2(n) + \beta_3^2(n)] + \beta_1(n)\beta_2(n) + \beta_2(n)\beta_3(n) + \beta_3(n)\beta_1(n)} \quad (30)$$

¹⁾ J. Cabannes und J. Rocard, Journ. de phys. 10, 52, 1929. —

²⁾ S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. 6, 19, 1931. — ³⁾ W. Pauli, ZS. f. Phys. 6, 319, 1921; L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Wash. 12, 32, 1926; Phys. Rev. 27, 568, 1926. — ⁴⁾ L. Mensing u. W. Pauli, Phys. ZS. 27, 509, 1926; R. de L. Kronig, Proc. Nat. Acad. Wash. 12, 488, 1926 u. C. Manneback, Phys. ZS. 27, 563, 1926.

und

$$\frac{10 \Delta}{6-7 \Delta} = \frac{[\beta_1(n) - \beta_2(n)]^2 + [\beta_2(n) - \beta_3(n)]^2 + [\beta_3(n) - \beta_1(n)]^2}{9 \beta^2 e^{\frac{W(n)}{kT}} + [\beta_1(n) + \beta_2(n) + \beta_3(n)]^2}, \quad (31)$$

wo also $\beta_1(n)$, $\beta_2(n)$ und $\beta_3(n)$ die Hauptpolarisierbarkeiten im bei normaler Temperatur noch bemerkbar angeregten Oszillationszustand bedeuten.

2. Herleitung des Zusammenhanges zwischen Depolarisationsgrad und Kerr-Effekt.

Für den elektrooptischen Kerr-Effekt haben wir bei dipollosen Substanzen ebenfalls unter Berücksichtigung der angeregten Zustände folgende Formel aus der Quantenmechanik erhalten (vgl. l. c. I (67) und l. c. II, S. 673):

$$\begin{aligned} n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \frac{1}{15 k T} \{ & [\alpha_1(n) - \alpha_2(n)] \cdot [\beta_1(n) - \beta_2(n)] + \\ & + [\alpha_2(n) - \alpha_3(n)] \cdot [\beta_2(n) - \beta_3(n)] + \\ & + [\alpha_3(n) - \alpha_1(n)] \cdot [\beta_3(n) - \beta_1(n)] \}, \end{aligned} \quad (32)$$

wo die α die statischen Polarisierbarkeiten bedeuten. n ist ein Mittelwert von n_x und n_y . In den meisten Fällen kann man annehmen, daß die statischen und die optischen Polarisierbarkeiten nur in einem gemeinsamen Faktor voneinander verschieden sind. (Bei linearen Molekülen ist das jedoch nicht immer richtig.)

Wir können deshalb (32) auch wie folgt schreiben

$$\begin{aligned} n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \frac{n_\infty - 1}{\bar{n} - 1} \frac{1}{15 k T} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \times \\ \times \{ [\beta_1(n) - \beta_2(n)]^2 + [\beta_2(n) - \beta_3(n)]^2 + [\beta_3(n) - \beta_1(n)]^2 \}, \end{aligned} \quad (33)$$

wo \bar{n} den Brechungsindex im sichtbaren Gebiet und n_∞ den auf die Frequenz Null extrapolierten Wert dieser Größe bedeutet. Aus (28) und (33) kann man den folgenden Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Kerr-Konstante herleiten:

$$\begin{aligned} n_z - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \frac{1}{15 k T} \frac{n_\infty - 1}{\bar{n} - 1} \frac{10 \Delta}{6-7 \Delta} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{kT}} \times \\ \times [\beta_1(n) + \beta_2(n) + \beta_3(n)]^2. \end{aligned} \quad (34)$$

Hat man wieder nur das Grundniveau zu berücksichtigen, so geht (34) in die bekannte klassische Formel

$$n_s - n_x = E^2 \frac{3}{2} \frac{(n_\infty - 1)(\bar{n} - 1)}{\pi N k T \bar{n}} \frac{\Delta}{6 - 7\Delta} \quad (35)$$

über, weil

$$\frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{3} = \frac{\bar{n} - 1}{2\pi N} \quad (36)$$

ist. Nimmt man an, daß die Summe der Polarisierbarkeiten $\beta_1(n) + \beta_2(n) + \beta_3(n)$ sich kaum ändert, wenn Oszillationsniveaus angeregt werden — was eine nicht ganz unvernünftige Hypothese ist, da man das aus der Silbersteinschen Theorie [(57) und (58)], die allerdings nur qualitativ richtig ist, herleiten kann, wenn man die zweiten Glieder in den Nennern vernachlässigt — so ist (36) gegenüber einer Änderung des Atomabstandes invariant; also folgt aus (34) und (36)

$$n_s - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \frac{1}{15 k T} \frac{n_\infty - 1}{\bar{n} - 1} \frac{10 \Delta}{6 - 7 \Delta} \frac{9 (\bar{n} - 1)^2}{4 \pi^2 N^2} \sum_n e^{-\frac{W(n)}{k T}} \quad (37)$$

Da aber die Zustandssumme

$$S_0 = \sum_n e^{-\frac{W(n)}{k T}} \quad (38)$$

ist, so resultiert aus (37) und (38) unter dieser vereinfachenden Hypothese genau die klassische Formel (35).

Ein interessanter Fall ist wieder der, welchen die im Grundzustande kugelsymmetrischen Moleküle verwirklichen und bei denen ja eben die kleinen Abweichungen von der klassischen Theorie wichtig sind. Nehmen wir wieder an, daß nur ein Oszillationszustand bei normaler Temperatur noch bemerkbar angeregt ist, dann folgt aus (31) und (33), wenn wir noch berücksichtigen, daß der Kerr-Effekt im Grundzustande verschwindet

$$n_s - n_x = \frac{\pi N E^2}{S_0 \bar{n}} \frac{1}{15 k T} \frac{n_\infty - 1}{\bar{n} - 1} \frac{10 \Delta}{6 - 7 \Delta} \left[9 \beta^2 + e^{-\frac{W(n)}{k T}} \{ \beta_1(n) + \beta_2(n) + \beta_3(n) \}^2 \right]. \quad (39)$$

Sind mehrere Oszillationsniveaus bemerkbar angeregt, so muß man nur im zweiten Gliede in der eckigen Klammer über n summieren. Kann man die obenerwähnte, aus der Silbersteinschen Theorie folgende vereinfachende Annahme einführen, so geht (39) wieder in die klassische

Formel (35) über. In diesem Falle gilt dieselbe also auch für den bei kugelsymmetrischen Molekülen von den angeregten Oszillationsniveaus herführenden sehr kleinen Depolarisationsgrad und Kerr-Effekt.

3. Der Voigt-Anteil und der Polarisationsanteil des Kerr-Effektes.

Bei dem Kerr-Effekt gibt es außer den angeregten Zuständen noch weitere Ursachen, die auch bei kugelsymmetrischen Molekülen einen endlichen Effekt verursachen können. Die Formeln der Langevin-Bornschen Orientierungstheorie erhält man bekannterweise durch Entwicklung des Boltzmann-Faktors nach der konstanten Feldintensität E . Weitere Glieder entstehen jedoch noch aus der Entwicklung der Eigenfrequenzen nach E . Mit Hilfe dieser Glieder wollte ursprünglich Voigt noch vor der Orientierungstheorie den Kerr-Effekt deuten. Diese Voigtschen Glieder wurden schon von Kronig¹⁾ aus der Quantenmechanik hergeleitet, der Verfasser hat in l. c. II außerdem gezeigt, daß das Verhältnis dieser Glieder zum Anisotropieglied von der Größenordnung

$$\frac{kT}{h\nu} \sim 10^{-2}, \quad (40)$$

ist, also können die nur bei kugelsymmetrischen Atomen und Molekülen und außerdem in Fällen, in denen es keine Orientierung geben kann (z. B. feste Körper) eine Bedeutung haben.

Setzen wir

$$\nu(s's) = \nu_0(s's) + \nu_2(s's) E^2, \quad (41)$$

so folgt für diese Voigtschen Glieder bei dem Kerr-Effekt (vgl. l. c. I, S. 399 und l. c. II, S. 670)

$$(n_s - n_a)_V = - \frac{4\pi N E^2}{h Z \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_0(s)}{kT}} \left\{ \sum_{s'} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2) \nu_2(s's) |P_{0z}(ss')|^2}{\nu_0^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2) \nu_2(s's) |P_{0x}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} \right\}, \quad (42)$$

wo

$$\nu_2(s's) E^2 = \frac{W_2(s') - W_2(s)}{h} \quad (43)$$

und deshalb weiter

$$\nu_2(s's) = \frac{1}{h} \left\{ \sum_{s''} \frac{|P_{0z}(s's'')|^2}{h \nu(s's'')} - \sum_{s''} \frac{|P_{0x}(ss'')|^2}{h \nu(s's'')} \right\} \quad (44)$$

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. 47, 702, 1928.

ist. Die s bedeuten alle Quantenzahlen. Betrachten wir zuerst das vom zweiten Teil von (44), also vom Grundniveau herrührende Glied in (42)

$$\frac{4\pi N E^2}{h Z \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_0(s)}{kT}} \left\{ \sum_{s'} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2) |P_{0z}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} \cdot \sum_{s''} \frac{|P_{0z}(ss'')|^2}{h^2 \nu_0(s's)} - \right. \\ \left. - \sum_{s'} \frac{(\nu_0^2(s's) + \nu^2) |P_{0x}(ss')|^2}{(\nu_0^2(s's) - \nu^2)^2} \cdot \sum_{s''} \frac{|P_{0x}(ss'')|^2}{h^2 \nu_0(s's)} \right\}. \quad (45)$$

Führen wir für die statistischen Polarisierbarkeiten im molekülfesten System die Bezeichnungen

$$\alpha_1 = \sum_{n'} \frac{2 |p_x(n'n)|^2}{h \nu(n'n)}, \quad \alpha_2 = \dots, \quad \alpha_3 = \dots \quad (46a)$$

und außerdem noch die Abkürzungen

$$\beta'_1 = \sum_{n'} \frac{2 (\nu^2(n'n) + \nu^2) |p_x(n'n)|^2}{h (\nu^2(n'n) - \nu^2)^2}, \quad \beta'_2 = \dots, \quad \beta'_3 = \dots \quad (46b)$$

ein, so können wir (45) ebenso auf molekülfeste Achsen transformieren, wie das Anisotropieglied (vgl. l. c. II und III), oder wie wir im ersten Teil dieser Arbeit die Formeln für die Lichtzerstreuung transformiert haben und als Resultat folgt

$$\frac{\pi N E^2}{n h} \frac{1}{15} \{(\alpha_1 - \alpha_2) (\beta'_1 - \beta'_2) + (\alpha_2 - \alpha_3) (\beta'_2 - \beta'_3) + (\alpha_3 - \alpha_1) (\beta'_3 - \beta'_1)\}. \quad (47)$$

Vergleichen wir (47) mit dem Anisotropiegliede (32), so sehen wir, daß der Faktor $(kT)^{-1}$ fehlt und statt ihm tritt $(h\nu)^{-1}$ auf (ν^{-1} in β'). Sehr wichtig ist aber bezüglich unserer Betrachtungen, daß (47) für kugelsymmetrische Moleküle ebenfalls verschwindet.

Wir können also den folgenden Satz aussagen: Beim Voigt-Anteil des Kerr-Effektes verschwindet der vom Grundniveau in ν_2 verursachte Teil bei kugelsymmetrischen Molekülen, bei denen von den höheren Niveaus in ν_2 herrührenden Glieder [erster Teil von (44)] ist das jedoch nicht mehr der Fall, weil man diese Glieder nicht in eine zu (47) analoge Form (weil s' auch in diesem Teil von ν_2 steht) bringen kann. Daraus folgt also, daß der Voigt-Anteil bei kugelsymmetrischen Molekülen nicht verschwindet.

Ein weiteres Glied in den Formeln für den Kerr-Effekt entsteht noch infolge der Entwicklung der Übergangsmomente $P(ss')$ nach E :

$$P(ss') = P_0(ss') + P_1(ss') E + P_2(ss') E^2.$$

Setzt man diese Reihenentwicklung in die Formel für die Brechungsindizes ein; so folgt

$$(n_z - n_x)_P = \frac{4\pi N E^2}{h Z \bar{n}} \sum_s e^{-\frac{W_0(s)}{kT}} \times \\ \times \left\{ \sum_{s'} \frac{\nu_0(s's) \{ |P_{1z}(s's')|^2 + P_{0z}(s's') P_{2z}(s's') + P_{0z}(s's') P_{2z}(s's') \}}{\nu^2(s's) - \nu^2} - \sum_{s'} \dots \right\}. \quad (48)$$

So das Voigtsche Glied wie (48) treten anschaulich wegen der Änderungen der Polarisierbarkeiten infolge des konstanten äußeren Feldes auf, der Voigt-Anteil wird von der Änderung der Eigenfrequenzen und (48) von der der Übergangswahrscheinlichkeiten in der Formel für die Polarisierbarkeit verursacht. Wir wollen deshalb im folgenden (48) den Polarisationsanteil des Kerr-Effektes nennen.

Bei Molekülen, die ein konstantes Dipolmoment haben, könnte sogar, wie eine einfache Abschätzung zeigt, dieser Polarisationsanteil von derselben Größenordnung werden, wie das Dipolglied nach der Orientierungstheorie, Jedoch ist dieses Resultat nur vorgetäuscht; wenden wir den Satz der spektroskopischen Stabilität an, so läßt es sich leicht zeigen, daß diese Glieder verschwinden bzw. höchstens von der Größenordnung der Voigtschen Glieder sein können, so daß wir sie gar nicht gesondert betrachten müssen (vgl. l. c. II, S. 671 und l. c. III, S. 395).

4. Die Frequenzabhängigkeit und die Temperaturabhängigkeit der besprochenen Effekte.

Nach der Quantenmechanik hängt bei dem Kerr-Effekt so das Anisotropieglied (und auch das Dipolglied), wie der Voigt-Anteil von der einfallenden Frequenz ab. Da es sich um durchsichtige Körper handelt, so wollen wir einfachheitshalber annehmen, daß die Dispersionserscheinungen hauptsächlich von einer im Ultravioletten gelegenen Absorptionsbande verursacht werden. Für die Frequenzabhängigkeit der aus der Orientierungstheorie hergeleiteten Glieder und den Polarisationsanteil folgt dann nach (10), (32) und (48)

$$\frac{C_1}{\nu_0^3 - \nu^2} = \frac{C_1}{\nu_0^3} \left(1 + \frac{\nu^2}{\nu_0^2} + \frac{\nu^4}{\nu_0^4} + \frac{\nu^6}{\nu_0^6} \dots \right) \quad (49)$$

und für die Voigtschen Glieder aus (42)

$$C_2 \frac{\nu_0^2 + \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} = \frac{C_2}{\nu_0^2} \left(1 + 3 \frac{\nu^2}{\nu_0^2} + 5 \frac{\nu^4}{\nu_0^4} + 7 \frac{\nu^6}{\nu_0^6} + \dots \right). \quad (50)$$

Die in der Orientierungstheorie von den angeregten Oszillationszuständen verursachten Glieder besitzen wesentlich dieselbe Frequenzabhängigkeit wie (49).

In der Theorie der Lichtzerstreuung besitzen I_z und I_x nach (18) und (24) die Frequenzabhängigkeit

$$\frac{C_s}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} = \frac{C_s}{\nu_0^6} \left(1 + 2 \frac{\nu^2}{\nu_0^2} + 3 \frac{\nu^4}{\nu_0^4} + 4 \frac{\nu^6}{\nu_0^6} \dots \right). \quad (51)$$

Für die Temperaturabhängigkeit haben wir beim Kerr-Effekt:

$$\text{Dipolglied prop. zu } T^{-2}, \quad (52)$$

$$\text{Anisotropieglied prop. zu } T^{-1}, \quad (53)$$

Voigt-Anteil und

$$\text{Polarisationsanteil prop. zu } T^0, \quad (54)$$

und für den von einem bei normaler Temperatur schon bemerkbar angeregten Oszillationszustande verursachten Effekt folgt für diese Abhängigkeit

$$e^{-\frac{W}{kT}} \frac{1}{kT}, \quad (55)$$

wo W die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und ersten Oszillationszustand bedeutet. Für die Größen der aus den Oszillationsfrequenzen¹⁾ der Moleküle berechneten Boltzmann-Faktoren bei 20° C stellen wir in der Tabelle 2 einige Beispiele zusammen.

Tabelle 2.

	H ₂	N ₂	CO	NO	O ₂
ν_0 in cm ⁻¹	4162,0	2330,71	2142,33	1877,69	1556,33
$e^{-\frac{W}{kT}}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$

	CH ₄ 2d	CH ₄ 3d	Cl ₂	CCl ₄ 3d	CCl ₃ 2d
ν_0 in cm ⁻¹	1520	1304	556,9	313	217
$e^{-\frac{W}{kT}}$	$5,93 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$6,57 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	$3,46 \cdot 10^{-1}$

¹⁾ H. Sponer, Molekülspektren, Bd. I. Berlin, Springer, 1935.

Bei der Lichtzerstreuung besitzen die von den angeregten Zuständen herrührenden Glieder in I_x und I_z nach (18) und (24) die Temperaturabhängigkeit des Boltzmann-Faktors. Im besonders wichtigen Falle der im Grundzustande kugelsymmetrischen Moleküle drückt also die Temperaturabhängigkeit von A' , A und δ^2 nach (26), (27) und (28) bzw. (29), (30) und (31) ebenfalls der Boltzmann-Faktor aus, so daß sich unsere in der Tabelle 2 angegebenen Zahlenangaben auch auf diese Fälle beziehen.

Den Rotations-Raman-Effekt muß man in der Theorie der molekularen Lichtzerstreuung immer zum Rayleigh-Effekt hinzunehmen. Bei kugelsymmetrischen Molekülen verschwindet übrigens der Rotations-Raman-Effekt ¹⁾. Zur Frage, ob die Raman-Schwingungslinien den Depolarisationsgrad bemerkbar beeinflussen könnten, sei bemerkt, daß die Intensität derselben bei Gasen weniger als 1% der Rayleigh-Streuung ausmacht.

5. Abschätzung der von der Rotationsverzerrung verursachten Anisotropie.

Bei kugelsymmetrischen Molekülen wäre noch eine Ursache denkbar, die eine Anisotropie verursachen könnte, nämlich die Rotationsverzerrung der Moleküle. Bekannterweise schreibt man bei zweiatomigen Molekülen die Rotationsterme folgendermaßen:

$$F = B_0 J(J+1) + D_0 J^2(J+1)^2. \quad (56)$$

Durch das zweite Glied auf der rechten Seite von (56) wird der Umstand berücksichtigt, daß die infolge der Rotation auftretende Zentrifugalkraft die Entfernung der zwei Atome, also auch das Trägheitsmoment mit zunehmender Rotationsquantenzahl zu vergrößern strebt. Bei kugelsymmetrischen Molekülen, bei denen übrigens die Rotationsenergie des als starr gedachten Moleküls ebenfalls das erste Glied von (56) ausdrückt, müssen ganz analoge Verhältnisse auftreten. Der Vektor des totalen Drehimpuls-momentes kann zwar in diesem Falle noch die verschiedensten Lagen im Verhältnis zu einem molekülfesten Koordinatensystem annehmen, aber senkrecht zur Rotationsachse muß das Molekül infolge der Zentrifugalkraft ein wenig verzerrt werden.

Die Abschätzung der Größenordnung von dieser Anisotropie ist jedoch recht schwierig, weil man schwer einen Anhaltspunkt darüber findet, wie sich die Polarisierbarkeiten mit Zunahme der Entfernung der Atome ändern.

¹⁾ S. Bhagavantam, Nature **130**, 740, 1932; C. M. Lewis u. W. V. Houston, Phys. Rev. **44**, 903, 1933 u. C. M. Lewis, ebenda **41**, 389, 1932.

Wir wollen deshalb gar nicht diese Frage bei kugelsymmetrischen Molekülen untersuchen, sondern, da es sich bloß um die Abschätzung der Größenordnung handelt, die Rechnungen für zweiatomige Moleküle durchführen.

Aus der Silbersteinschen Theorie¹⁾, die jedoch nur qualitativ richtig ist, erhalten wir für die Polarisierbarkeit eines zweiatomigen Moleküls parallel und senkrecht zur Achse, wenn b_1 und b_2 die Polarisierbarkeiten der zwei Atome bedeuten

$$\beta_{||} = \frac{b_1 + b_2 + \frac{4b_1b_2}{d^3}}{1 - \frac{4b_1b_2}{d^6}} \quad (57)$$

und

$$\beta_{\perp} = \frac{b_1 + b_2 - \frac{2b_1b_2}{d^3}}{1 - \frac{b_1b_2}{d^6}} \quad (58)$$

Versucht man jedoch, aus diesen Formeln b_1 und b_2 zu berechnen, so wird man auf ganz unmögliche Resultate geführt, was davon herrührt, daß die Atome gar nicht punktförmig sind, sondern deren Elektronenwolken sich gegenseitig überlappen, die Wechselwirkung der induzierten Dipole also gar nicht so groß ist, wie man das bei der Herleitung von (57) und (58) angenommen hat. Wir wollen diesen Umstand auf diese Weise berücksichtigen, daß wir in (57) und (58) die zweiten Glieder in den Nennern, die ja infolge dieser Wechselwirkung auftreten, vernachlässigen. Da es sich bloß um eine Abschätzung der Größenordnung handelt, ist diese Vereinfachung erlaubt. Aus (57) und (58) folgt dann

$$\beta_{||} - \beta_{\perp} = \frac{6b_1b_2}{d^3}, \quad (59)$$

$$\Delta\beta_{||} = -\frac{12b_1b_2}{d^4}\Delta d = -\frac{2(\beta_{||} - \beta_{\perp})}{d}\Delta d, \quad (60)$$

also

$$\frac{\Delta\beta_{||}}{\beta_{||}} = -\frac{2(\beta_{||} - \beta_{\perp})}{\beta_{||}} \frac{\Delta d}{d}, \quad (61)$$

womit wir einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Polarisierbarkeit und des Atomabstandes erhalten haben. Wir müssen jetzt nur noch Δd als Funktion der Winkelgeschwindigkeit bzw. der Rotationsquantenzahl berechnen. Die Konstante der quasielastischen Kraft, welche die zwei

¹⁾ L. Silberstein, Phil. Mag. (6) 33, 92, 215 u. 521, 1927.

Atome zusammenhält, erhalten wir klassisch aus der Schwingungsfrequenz des Moleküls:

$$\frac{m}{2} (\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2) = -k^2 (x_1 - x_2) \quad (62)$$

also

$$4 \pi^2 \nu^2 m = 2 k^2, \quad (63)$$

wo m die Masse der gleich schwer angenommenen Atome und ν die Oszillationsfrequenz bedeutet.

Aus der Gleichsetzung der Zentrifugalkraft mit der quasielastischen Kraft folgt

$$2 m \dot{\varphi}^2 \frac{d}{2} = k^2 \Delta d \quad (64)$$

und aus (61), (63) und (64)

$$\frac{\Delta \beta_{||}}{\beta_{||}} = - \frac{\beta_{||} - \beta_{\perp}}{\beta_{||} \pi^2 \nu^2} \dot{\varphi}^2. \quad (65)$$

Weiter folgt, wenn wir

$$\frac{J \hbar}{2 \pi I} = \dot{\varphi} \quad (66)$$

in (65) einsetzen

$$\frac{\Delta \beta_{||}}{\beta_{||}} = - \frac{\beta_{||} - \beta_{\perp}}{4 \pi^4 \nu^2 I^2 \beta_{||}} \hbar^2 J^2. \quad (67)$$

Als numerisches Beispiel berechnen wir die bei dem Stickstoffmolekül auftretenden Verhältnisse. Für die Polarisierbarkeiten¹⁾ dieses Moleküls hat man $\beta_{||} = 23,8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\beta_{\perp} = 14,5 \cdot 10^{-25}$ gefunden. Die bandenspektroskopischen Daten (vgl. H. Sponer l. c.) sind die folgenden: Entfernung der Atome $d_e = 1,094 \cdot 10^{-8}$, Trägheitsmoment $I_e = 13,84 \cdot 10^{-40}$ und Oszillationsfrequenz $\omega_e = 2359,6 \text{ cm}^{-1}$. Fragen wir also z. B., daß eine wie große Änderung des Atomabstandes einer Änderung der Polarisierbarkeit um 1% entspricht, so erhalten wir dafür aus (61) 1,3% und weiter aus (67) für die Rotationsquantenzahl, von der ab eine solche Rotationsverzerrung des Moleküls auftritt,

$$J = 47. \quad (68)$$

Weiterhin kann man berechnen, daß bei 20° C die Rotationszustände $J = 6$ bzw. 7 am stärksten angeregt sind.

¹⁾ G. Briegleb u. K. L. Wolf, Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt und Molekülstruktur (Fortschritte der Chem., Phys. u. phys. Chem. Bd. 21, H. 3). Berlin 1931, S. 33.

Wir sehen also, daß die infolge der Rotationsverzerrung auftretende Anisotropie so beim Kerr-Effekt wie bei der Depolarisation absolut unbeobachtbar sein muß.

Die Daten von anderen Molekülen führen zu ganz analogen numerischen Ergebnissen, nur beim Wasserstoffmolekül, das wegen seines sehr kleinen Trägheitsmomentes ja auch das bekannte Viellinienspektrum besitzt, treten etwas andere Verhältnisse auf. Die Polarisierbarkeiten desselben Moleküls sind $b_{||} = 10,7 \cdot 10^{-25}$ und $b_{\perp} = 6,9 \cdot 10^{-25}$ und die übrigen Daten $d_0 = 0,749 \cdot 10^{-8}$, $B_0 = 59,354$ und $\omega_0 = 4276,0$. Daraus folgt wieder aus (61), daß zu einer 1%igen Änderung der Polarisierbarkeit die Entfernung der Atome sich um 1,4% ändern muß und aus (67), daß diese Deformation schon im Rotationszustande $J = 3$ auftritt, dieser Zustand ist mit einer Wahrscheinlichkeit 0,09 bei normaler Temperatur angeregt. Die maximale Anregungswahrscheinlichkeit liegt jedoch bei H_2 schon bei $J \sim 1$ (Orthowasserstoff).

6. Besprechung der Ergebnisse und Vergleich mit der Erfahrung.

Im folgenden soll noch das Problem besprochen werden, wie es möglich ist, zu entscheiden, welcher von den hier besprochenen Effekten den beobachteten kleinen Depolarisationsgrad und die endliche Kerr-Konstante von einigen kugelsymmetrischen Molekülen und Atomen erklärt.

Den von bei normaler Temperatur angeregten Oszillationszuständen verursachten Effekt charakterisiert erstens die sehr starke Temperaturabhängigkeit [vgl. (55)] und außerdem, daß in diesem Falle der Zusammenhang (34) bzw. (39) zwischen Depolarisationsgrad und Kerr-Konstante besteht, der außerdem angenähert in die klassische Formel (35) übergeht. Die in unserer Tabelle 2 angegebenen Zahlenangaben beweisen jedoch, daß solch ein Effekt nur bei aus schweren Atomen aufgebauten Molekülen auftreten kann. Bei kugelsymmetrischen Molekülen kommt also in erster Linie CCl_4 in Betracht, während CH_4 entschieden auszuschließen ist. Experimentell könnte man mit Hilfe der starken Temperaturabhängigkeit und des Zusammenhanges (35) zwischen den zwei Effekten darüber entscheiden, ob tatsächlich die erwähnte Erscheinung vorliegt. Für den Depolarisationsgrad des CCl_4 hat man bis jetzt Werte zwischen 0,5 bis $0,77 \cdot 10^{-2}$ und für seine Kerr-Konstante hat Stuart¹⁾ numerisch kleinere Werte

¹⁾ H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **83**, 476, 1930 und Elektrischer Kerr-Effekt (Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik Bd. 10. Abschn. III). Leipzig 1931, S. 94.

als $\pm 0,2 \cdot 10^{-15}$ bei $99,4^\circ \text{C}$ gemessen. Bei SnCl_4 erhielten Stuart und Volkmann¹⁾ für diese Konstante bei 144°C ebenfalls kleinere Werte als $\pm 0,5 \cdot 10^{-15}$ 2).

Der Voigt-Anteil des Kerr-Effektes rührt von der Änderung der Energieniveaus im elektrischen Felde her. Die Verschiebung des Grundzustandes verursacht jedoch bei kugelsymmetrischen Molekülen nach (47) keinen Effekt, wohl aber die der höheren Niveaus. Die Größenordnung des Voigt-Anteils ist 10^{-2} des Anisotropiegliedes. Der Effekt ist unabhängig von der Temperatur und außerdem gibt es in diesem Falle keinen zu (85) analogen Zusammenhang mit dem Depolarisationsgrad des gestreuten Lichtes, weil es in der Theorie der letzteren Erscheinung keinen zum Voigt-Anteil analogen Effekt geben kann. Experimentell könnte also die Unabhängigkeit von der Temperatur und außerdem der Umstand, daß es in diesem Falle eine endliche Kerr-Konstante, aber keinen endlichen Depolarisationsgrad gibt, darüber entscheiden, ob es sich um das Voigtsche Glied handelt.

Alle behandelten Effekte sind frequenzabhängig. Der von den angeregten Oszillationsniveaus verursachte Effekt besitzt wesentlich dieselbe Frequenzabhängigkeit (49) wie das Anisotropieglied beim Kerr-Effekt und die Abhängigkeit (51) bei der Lichtzerstreuung. Der Voigt-Anteil hat dagegen die stärkere Frequenzabhängigkeit (50). Theoretisch ist also hier eine Möglichkeit gegeben, mit Hilfe der Frequenzabhängigkeit die verschiedenen Effekte voneinander zu trennen, da jedoch das Voigtsche Glied nach (50) sich bloß dreimal so stark mit der Frequenz ändert, als die übrigen und die ganze Abhängigkeit sehr von der Lage der ultravioletten Absorptionsbanden abhängt, so wird in diesem Falle die experimentelle Entscheidung meistens schwierig sein, um so mehr, weil ja der zum Voigtschen Gliede analoge Polarisationsanteil, den wir im folgenden zu denselben rechnen wollen, wieder die Frequenzabhängigkeit des Anisotropiegliedes besitzt.

Den Kerr-Effekt des Methans können, wie unsere Tabelle 2 beweist, angeregte Zustände nicht und deshalb nur der Voigt-Anteil erklären, damit

¹⁾ H. A. Stuart u. H. Volkmann, ZS. f. phys. Chem. (B) 17, 429, 1932.

— ²⁾ Die Nullpunktschwingung kann, wie darauf schon Stuart verwiesen hat, keine Anisotropie verursachen und die Isotopie kann auch keinen bemerkbaren Einfluß haben, wie darauf ebenfalls Stuart aufmerksam gemacht hat, weil dazu beim Methan das schwere Wasserstoffisotop viel zu selten ist, und beim CCl_4 ist wieder der relative Massenunterschied von Cl^{35} und Cl^{37} zu gering. (Vgl. H. A. Stuart, Molekülstruktur S. 152—195 und Elektrischer Kerr-Effekt, S. 94.)

ist in vollständigem Einklang, daß der Depolarisationsgrad dieses Moleküls nach den Messungen von Volkmann¹⁾ verschwindet. Bei Edelgasatomen kommen angeregte Zustände selbstverständlich gar nicht in Betracht, weil ja die Elektronenniveaus noch viel weiter auseinanderliegen, wie die in der Tabelle 2 angeführten größten Oszillationssprünge. Für die Erklärung eines endlichen Kerr-Effektes bleibt also bei Edelgasen ebenfalls nur das Voigtsche Glied übrig. Der Depolarisationsgrad muß bei denen nach der Theorie verschwinden, daran könnte auch der Raman-Effekt nichts ändern, weil man ja erstens Elektronensprungsfrequenzen im Raman-Effekt noch kaum beobachtet hat²⁾, und zweitens, weil ja, wenn solche auch auftreten könnten, die Frequenz des gestreuten Lichtes schon nahezu ganz vom sichtbaren Gebiet hinausgeschoben sein würde. Es sei nur noch bemerkt, daß nach den neuen Untersuchungen von Kuss und Stuart³⁾ der Kerr-Effekt an CH_4 und Argon einwandfrei nachgewiesen ist.

Budapest, Philosophische Fakultät der Universität, November 1941.

¹⁾ H. Volkmann, Ann. d. Phys. **24**, 457, 1935. — ²⁾ Vgl. hierzu L. Sibaiya, Phys. Rev. **60**, 471, 1941. — ³⁾ E. Kuss u. H. A. Stuart, Phys. ZS. **42**, 95, 1941.

Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter.

Von J. Fuchs.

(Eingegangen am 5. Januar 1942.)

Unter dem obigen Titel hat P. Jordan in dieser Zeitschrift 118, 441, 1941 darauf hingewiesen, daß der sonnenbeschienene Teil der hohen Atmosphäre einen verschiedenen physikalischen Zustand gegenüber jenen gleich hohen Schichten aufweisen dürfte, die sich im Erdschatten befinden, und zwar kann es sich im ersteren Falle um eine durch die Ultraviolettstrahlung der Sonne hervorgerufene Anreicherung von angeregten Molekülen handeln.

In den „Naturwissenschaften“¹⁾ habe ich 1936 zeigen können, daß die tagsüber erfolgende Ausbildung der ionosphärischen F_2 -Region auf eine wesentliche Steigerung der Temperatur dieser atmosphärischen Schichten zurückzuführen ist. Diese Temperatursteigerung führte ich auf das Vorhandensein von „Partikel zurück, die durch die Absorption solarer Ultraviolettenergie in den angeregten Zustand versetzt werden. Die damit verbundene Steigerung der Temperaturbewegung der Partikel veranlaßt nun eine tägliche thermische Expansion, so daß sich jener Teil der F -Region, in dem die angeregten Partikel überwiegen, in die Höhe ausdehnen und dort eine elektrophysikalisch selbständige Existenz als F_2 -Region führen wird, während die nichtangeregten Gasteilchen in der ursprünglichen Höhe verbleiben und die F_1 -Region bilden“.

Die Notwendigkeit zur Annahme angeregter Partikel zur Darstellung elektrophysikalischer Phänomene in der hohen Erdatmosphäre bestand demnach bei ionosphärischen Problemen schon vor 6 Jahren.

Berlin-Wilmersdorf, 4. Januar 1942.

¹⁾ J. Fuchs, Die Zweiteilung der F -Region der Ionosphäre, Naturwissensch. 24, 236, 1936.

Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen.

Teil IV. Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Teilchen.

Von Kurt Artmann in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Oktober 1941.)

Durch die Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Teilchen erreicht man völlige Übereinstimmung zwischen theoretischer und beobachteter Dellengestalt. Ferner wird ein Weg zur Bestimmung der Frequenz der Kristallgitterschwingungen mittels der Sternschen Versuchsanordnung angegeben.

1. Zurückführung auf die Untersuchungen von Teil III¹⁾.

Die einzelnen kugelförmig gedachten Gitterionen sind in Wahrheit nicht, wie zu Beginn des Abschnitts 1 von Teil I²⁾ angenommen wurde, unbeweglich, sondern jedes einzelne Ion führt, obwohl mit den Nachbarn gekoppelt, praktisch unabhängig von ihnen unter der Einwirkung einer rücktreibenden Kraft um seine Ruhelage harmonische Schwingungen mit der Kreisfrequenz ω_0 aus und ist daher als harmonischer Oszillator anzusehen. Infolge dieser nunmehr in den Rechnungen zu berücksichtigenden Eigenbewegung der Gitterionen erfährt jedoch die vom Werte $U_0 < 0$ zum Werte 0 nach rechts ansteigende Potentialschwelle der Fig. 1 von Teil III³⁾ keinerlei Änderung, wie jetzt gezeigt werden wird:

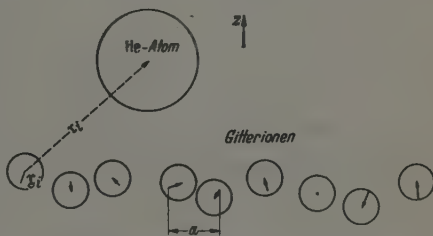


Fig. 1. Unabhängigkeit der van der Waalsschen Attraktionskraft von den Oszillationsauschlagungen z_i . Die z_i sind der Deutlichkeit halber übertrieben groß gezeichnet.

Diese Schwelle ist das Potential der vom Kristallgitter auf das He-Atom wirkenden van der Waalsschen Attraktionskraft, die gleich ist der Summe

¹⁾ K. Artmann, ZS. f. Phys. 119, 49, 1942. Die erste Ziffer der Formelnummern von Teil III ist stets eine „3“, z. B. (3, 201). — ²⁾ K. Artmann, ZS. f. Phys. 118, 624, 1942. Die erste Ziffer der Formelnummern von Teil I ist stets eine „1“. — ³⁾ Vgl. Anm. 1.

der von sämtlichen Gitterionen auf das He-Atom wirkenden Einzelattraktionskräfte. Jede dieser Einzelkräfte ist zwar eine Funktion des Abstandes $|r_i|$ des i -ten Ions vom He-Atom (vgl. Fig. 1). Da $|r_i|$ eine Funktion der momentanen Ausschwingung x_i des i -ten Ions aus seiner Ruhelage ist, so ist jede Einzelkraft zwar eine Funktion von x_i und somit die Gesamtkraft eine Funktion aller x_i . Da nach (4, a02) die maximale Oszillatorauschwingung $\beta \ll H$ ist (H = Entfernung, in der die Attraktionskräfte merklich wirksam sind), da ferner die Oszillatoren praktisch unabhängig voneinander schwingen, so daß zu jedem Zeitpunkt der Mittelwert aller x_i verschwindet, so ist die Summe der von sämtlichen Ionen auf das He-Atom wirkenden Einzelkräfte am Orte der Potentialschwelle zu jedem Zeitpunkt praktisch gleich der Summe der Kräfte, die die in ihrer Ruhelage verweilenden Gitterionen auf das He-Atom ausüben würden. D. h. das Potential der Gesamtattraktionskraft ist von den momentanen Oszillatorauschwingungen x_i unabhängig gleich der in Fig. 1 von Teil III verwendeten nach rechts ansteigenden Potentialschwelle.

Der unendlich hohe und unendlich steile Potentialanstieg an der Fläche (1, 101) (Potential der Abstoßungskraft des Gitters) erfährt jedoch gegenüber Fig. 1 von Teil III infolge der Ionenbewegung eine Modifikation, weil jetzt der beim Stoß des auftreffenden He-Teilchens auf die Gitterionen auftretende Energieaustausch berücksichtigt werden muß. Da jedes Ion als harmonischer Oszillator der Kreisfrequenz ω_0 aufgefaßt werden kann, so kann jedes Ion dem He-Atom quantenhaft Energie in ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\omega_0$ zuführen oder entnehmen. Obwohl in Wahrheit die einzelnen Gitterionen kein einheitliches ω_0 besitzen, wird hier trotzdem zunächst der Einfachheit halber ω_0 als einheitlich vorausgesetzt und erst auf S. 142 und 148 das Spektrum der ω_0 in Betracht gezogen. Da die Berechnung des Energieaustauschs zwischen dem He-Atom und den unabhängig voneinander schwingenden Gitterionen sehr kompliziert ist, werden bei der theoretischen Behandlung des Problems die vereinfachenden Annahmen gemacht: 1. daß die Gitterionen nur in z -Richtung schwingen; 2. daß die Gitterionen nicht unabhängig voneinander schwingen, sondern daß die momentane Ausschwingung z_{osz} aller Gitterionen dieselbe ist. Berücksichtigt man noch die schwache Deformation, die das relativ sehr große He-Atom beim Auftreffen auf die Gitterionen erfährt und bedenkt, daß der Zusammenstoß praktisch stets mit einem einzigen Ion geschieht, so reflektiert die Gesamtheit dieser im gleichen Takt in z -Richtung schwingenden Gitterionen das He-Atom wie ein *einziger* harmonischer Oszillator mit den folgenden drei Eigenschaften:

1. Der Oszillator ist quasielastisch mit der Kreisfrequenz ω_0 in z -Richtung gebunden. 2. Seine Oberfläche

$$z = z_{\text{os}} + A \cdot \left\{ \cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y \right\} \quad (4,101)$$

ist vollkommen reflektierend und in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnt. 3. Seine Masse μ_0 liegt zwischen m_F und m_{Li} , wenn m_{Li} bzw. m_F die Masse eines einzelnen Gitterions ist. Sie wird erst im Anschluß an (4, a 01) genauer festgelegt.

Demnach ist das Potential der auf das He-Atom wirkenden Kraft wieder das Potential der Fig. 1 von Teil III, sofern nur der unendlich steile und hohe Potentialanstieg nicht an der Fläche (1, 101), sondern an der Fläche (4, 101) liegt. Somit geht das neue, den Energieaustausch berücksichtigende Kristallmodell aus dem in Teil III verwendeten dadurch hervor, daß an die Stelle der gewellten Spiegelfläche (1, 101) die Fläche (4, 101) tritt, die außer der Eigenschaft (1, 301) noch die Eigenschaft hat, dem auffallenden He-Atom quantenhaft Energie in ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\omega_0$ zuzuführen oder zu entnehmen. Da $(\hbar g)^2/(2 m_{\text{He}})$ die kinetische Energie des im zweiten Medium auf die Fläche (4, 101) auffallenden He-Atoms ist, so wird demnach an der Fläche (4, 101) das Quadrat des Absolutbetrages g^2 des Wellenvektors der zum He-Atom gehörigen de Broglie-Welle um ganzzahlige Vielfache von $(2 m_{\text{He}}/\hbar^2) \hbar\omega_0 = 2 m_{\text{He}}\omega_0/\hbar$ geändert. Ein optisches Analogon besitzt dieses Kristallmodell selbstverständlich nicht mehr. Gibt die ganze Zahl q an, wieviel Energiequanten $q \cdot \hbar\omega_0$ ein gewisses He-Atom infolge Reflexion am Oszillator mehr besitzt als ein ursprünglich einfallendes, so wird jetzt seine Beugungsrichtung durch ein Tripel von Indizes (m, n, q) festgelegt. Obwohl q den Sprung in der Quantenzahl des Oszillators und nicht dessen Quantenzahl selbst bedeutet, so ist zwar für die ursprünglich einfallende Welle stets $q = 0$ zu setzen; aber infolge der vielfachen Reflexionen an der Übergangsschicht \mathfrak{G} und der Kristalloberfläche treten im stationären Zustand alle möglichen q , d. h. alle möglichen Quantensprünge des Oszillators auf. Die bisherigen Amplituden $a_{mn}, b_{mn}, c_{mn}, \alpha_{m'n'}^{mn}, r_{mn}, d_{mn}$ und Wellenvektoren $\mathfrak{f}_{mn}, g'_{mn}, g_{mn}$ sind durch die Amplituden $a_{mnq}, b_{mnq}, c_{mnq}, \alpha_{m'n'q}^{mnq}, r_{mnq}, d_{mnq}$ und Wellenvektoren $\mathfrak{f}_{mnq}, g'_{mnq}, g_{mnq}$ mit drei Indizes zu ersetzen. Im übrigen haben die in (m, n, q) -Richtung laufenden Wellen dieselben Eigenschaften wie die früher in (m, n) -Richtung laufenden. Deshalb bleibt mit einigen, sogleich zu besprechenden kleinen Modifikationen der bisherige Formelapparat bestehen. Es sind nur überall dreifache Indizes zu schreiben. Die Wellenvektoren der

in (m, n, q) -Richtung verlaufenden Wellen sind nach (1, 303), (1, 305) und den Bemerkungen dieses Absatzes:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{i}_{mnq} &= \left\{ k_x + \frac{2\pi}{a} m, \quad k_y + \frac{2\pi}{a} n, \right. \\ &\quad \left. \sqrt{k_x^2 - \frac{4\pi}{a} (mk_x + nk_y) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2) + 2 \cdot q \cdot \frac{m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar}} \right\}, \\ g'_{mnq} &= \left\{ k_x + \frac{2\pi}{a} m, \quad k_y + \frac{2\pi}{a} n, \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{g^2 - k^2 + k_x^2 - \frac{4\pi}{a} (mk_x + nk_y) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2) + 2q \cdot \frac{m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar}} \right\}, \\ g_{mnq} &= \left\{ k_x + \frac{2\pi}{a} m, \quad k_y + \frac{2\pi}{a} n, \right. \\ &\quad \left. \sqrt{g^2 - k^2 + k_x^2 - \frac{4\pi}{a} (mk_x + nk_y) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2) + 2q \cdot \frac{m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar}} \right\}, \\ m, n, q &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (4, 102)$$

Die alten (m, n) -Richtungen erhalten also die Bezeichnung $(m, n, 0)$.

Die Masse μ_0 des Oszillators tritt in (4, 102) nicht auf und hat daher keinen Einfluß auf die Richtungsauslese.

2. Berechnung der $\alpha_{m'n'q}^{mnq}$.

Da die nach rechts ansteigende Potentialschwelle der Fig. 1 von Teil III beibehalten wird, so erfahren die hierauf bezüglichen Größen r_{mnq} , d_{mnq} , R_{000} , D_{000} , also auch die P_{mnq} keinerlei Veränderung; wohl aber sind die die Reflexion einer ebenen Welle an der Fläche (4, 101) beschreibenden Übergangsamplituden $\alpha_{m'n'q}^{mnq}$ gegenüber den alten $\alpha_{m'n'}^{mn}$ insofern verändert, als die neuen Größen noch von der Stärke der Oszillatorbindung, also von ω_0 , abhängen. Als Maß für die Stärke der Oszillatorbindung benutzt man praktischer nicht ω_0 , sondern die in (4, a 02) errechnete maximale Ausschwingung

$$\{z_{\text{osz}}\}_{\text{max}} = \beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_0 \omega_0}} \quad (4, 201)$$

des im Grundzustande befindlichen Oszillators (μ_0 = Masse des Oszillators). Wir fassen daher im folgenden die $\alpha_{m'n'q}^{mnq}$ als Funktionen der beiden Variablen A und β auf:

$$\alpha_{m'n'q}^{mnq} = \alpha_{m'n'q}^{mnq}(A, \beta).$$

Da im ersten Spezialfall: $\beta = 0$ (d. h. $\mu_0 \rightarrow \infty$ oder $\omega_0 \rightarrow \infty$) kein Energieaustausch stattfindet, so ist $\alpha_{m'n'q}^{mnq}(A, 0) = \alpha_{m'n'}^{mn} \cdot \delta_q^0$, identisch mit

den bisher behandelten und in (1, a16) errechneten Übergangsamplituden. Daher ist für hinreichend kleine β aus Stetigkeitsgründen

$$\alpha_{m'n'q}^{mnq}(A, \beta) = \alpha_{m'n}^{mn} + \text{kleinere Größen} \quad (4, 202)$$

aus (1, a16) zu entnehmen. Nach (4, a14), (4, a16) liegt bei Stern dieser Fall kleiner β vor. Da im zweiten Spezialfall: $A = 0$ die auffallenden He-Atome an der jetzt eben gedachten Kristalloberfläche keine Änderung ihrer Impulskomponenten parallel zur Kristalloberfläche erfahren können, so ist $\alpha_{m'n'q}^{mnq}(0, \beta)$ nur verschieden von Null für $m = m', n = n'$. Die Größen $\alpha_{m'n'q}^{mnq}$ sind in (4, a14) berechnet und dort mit γ_q^e bezeichnet worden. Aus Stetigkeitsgründen ist für den bei Stern vorliegenden Fall kleiner A :

$$\alpha_{m'n'q}^{mnq}(A, \beta) = \alpha_{m'n'q}^{mnq}(0, \beta) + \text{kleinere Größen} \\ = \gamma_q^e + \text{kleinere Größen} \quad (4, 203)$$

aus (4, a14) zu entnehmen. (4, 202 und (4, 203) werden später bei der Umformung von (4, 304) in (4, 309) benutzt.

3. Berechnung der Dellentiefe.

Die gesuchten α_{mnq} sind jetzt Funktionen der beiden Variablen A, β und werden wieder aus den (2, 101), (2, 102), (2, 103)¹⁾ entsprechenden Gleichungen berechnet. Für den hier vorliegenden Fall kleiner A, β ist wieder $|\alpha_{000}|^2 \sim 1$ mit Ausnahme des Falles $r_{mnq} \sim -1$, wenn (m, n, q) zu $(0, 0, 0)$ benachbart ist, d. h. wenn eine der Größen m, n, q gleich ± 1 ist, die übrigen $= 0$ sind. Hier tritt eine Delle des regulär reflektierten Strahles auf. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

$\alpha)$ $r_{001} \sim -1$ bzw. $r_{00-1} \sim -1$. Der Fall $r_{001} \sim -1$ ist nicht möglich, weil nach (4, 102) stets $k_{001}^2 > 0$ ist und daher die Voraussetzung der Totalreflexion nicht vorliegt. Der andere Fall $r_{00-1} \sim -1$ kann eintreten, weil nach (4, 102) Totalreflexion ($g_{00-1}^2 > 0, k_{00-1}^2 < 0$) möglich ist und bei passender Schichtdicke H die Phase $\varrho_{00-1} = (2\nu + 1)\pi$ [vgl. (1, 504)] mit ganzem ν sein könnte. Da entsprechend Teil III, Abschnitt 1, letzter Absatz die Phase ϱ_{00-1} nur von der z -Komponente k_{00-1} des zugehörigen Wellenvektors \mathbf{k}_{00-1} abhängt, und da nach (4, 102) $k_{10-1}^2 = k_z^2 - 2m_{\text{He}}\omega_0/\hbar$ ist, so ist auch ϱ_{00-1} eine reine Funktion dieser Variablen $k_z^2 - 2m_{\text{He}}\omega_0/\hbar$. Daher ist die Bedingung $\varrho_{00-1} = (2\nu + 1)\pi$ dann erfüllt, wenn diese Variable einen festen, von $\mathbf{r}^{(e)}$ unabhängigen Wert annimmt. Da $k_z = k \cdot \sin \zeta$ ist, so sollten diese Dellen, die uns bisher noch

¹⁾ Formelnummern, deren erste Ziffer „2“ lautet, beziehen sich auf Teil II dieser Arbeit: K. Artmann, ZS. f. Phys. 118, 659, 1942.

nicht begegneten, bei festem Einfallswinkel ζ unabhängig vom Drehwinkel φ auftreten. Das Auftreten dieser Dellen erscheint jedoch sehr fraglich. Denn in Wahrheit besitzen die einzelnen Gitterionen kein einheitliches ω_0 . Da der Dellenort von ω_0 abhängt, so würden deshalb die Dellen völlig verschmiert ausfallen.

β) $r_{100} \sim -1$ (oder hierzu gleichwertig r_{010} , r_{-100} , $r_{0-10} \sim -1$). Das ist der bisher behandelte und von Stern beobachtete Fall. Zur Berechnung der Dellentiefe forme man zunächst die für Doppelindizes gültige Formel (2, 305) dadurch um, daß man unter Benutzung von (2, 301), (3, 301) und unter Einführung der Übergangswahrscheinlichkeiten w_{mn}^{100} von (1, a19) für die in (2, 305) auftretenden Größen $\Re(x_{mn})$ schreibt:

$$\Re(x_{mn}) = w_{mn}^{100} P_{mn}. \quad (4, 301)$$

Dann ergibt sich

$$\tau = \frac{w_{000}^{100} P_{000}}{w_{111}^{100} P_{111} + w_{100}^{100} P_{100} + w_{1-1}^{100} P_{1-1}}.$$

Es ist einleuchtend, daß diese Formel auf den Fall dreifacher Indizes in derselben Art verallgemeinert wird, wie früher die auf einfache Indizes gültige Formel (2, 223) auf die auf Doppelindizes gültige Formel (2, 225), also dadurch, daß man überall dreifache Indizes schreibt und die Summation im Nenner über die zu (1, 0, 0) benachbarten Indizes mit Ausnahme von (0, 0, 0) erstreckt. Auf einen Beweis soll aus Gründen der Raumersparnis verzichtet werden. Definiert man daher entsprechend (1, a18)

$$w_{mnq}^{100} = \frac{g_{mnq} + g_{mnq}^*}{2g_{100}} \cdot \alpha_{mnq}^{100} \cdot \alpha_{mnq}^{*100} \quad (4, 302)$$

und entsprechend (4, 301)

$$\Re(x_{mnq}) = w_{mnq}^{100} \cdot P_{mnq}, \quad (4, 303)$$

so wird somit

$$\tau = \frac{w_{000}^{100} \cdot P_{000}}{w_{110}^{100} P_{110} + w_{100}^{100} P_{100} + w_{1-10}^{100} P_{1-10} + w_{101}^{100} P_{101} + w_{10-1}^{100} P_{10-1}}, \quad (4, 304)$$

Die Intensität des regulär reflektierten Strahles am Ort der Delle erhält man dann durch Einsetzen von (4, 304) in (2, 306).

Die Formel (4, 304) soll nun vereinfacht werden: Die P_{mn0} in (4, 304) sind die in Teil III benutzten Werte P_{mn} . Ferner sind nach (4, 302), (4, 202) unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung die w_{mn0}^{100} in (4, 304) die in (1, a19) berechneten Werte w_{mn}^{10} ; also

$$w_{mn0}^{100} = w_{mn}^{10}, \quad P_{mn0} = P_{mn}. \quad (4, 305)$$

Es braucht also in (4, 304) nur noch der Term $w_{101}^{100} P_{101} + w_{10-1}^{100} P_{10-1}$ berechnet zu werden. Da nach (4, 102): $k_{10-1}^2 < k_{100}^2$ ist und da k_{100}^2 am

er Delle notwendig < 0 ist, so ist erst recht $k_{10-1}^2 < 0$: folglich ist (2, 301): $\Re(x_{10-1}) = 0$, d. h. nach (4, 303)

$$w_{10-1}^{100} P_{10-1} = 0. \quad (4, 306)$$

nach (4, a18) im Sternschen Beobachtungsintervall numerisch $k_{1-10} \cdot g_{101} = g_{1-10}$ gesetzt werden darf, so ist auch $r_{101} = r_{1-10}$, weil nach Teil III, Abschnitt 3 im Sternschen Beobachtungsintervall 0 war, so ist auch $r_{101} = 0$ und nach (3, 301) daher

$$P_{101} = 1. \quad (4, 307)$$

an (4, 305), (4, 306), (4, 307) in (4, 304) ein und beachtet, daß nach (2, 307) vorausgehenden Abschnitt und (4, 301)

$$w_{20}^{10} P_{20} = \Re(x_{20}) = 0, \quad w_{11}^{10} P_{11} = \Re(x_{11}) = 0, \quad P_{1-1} = 1$$

wasso reduziert sich der Wert (4, 304) für τ auf

$$\tau = \frac{w_{00}^{10} \cdot P_{00}}{w_{1-1}^{10} + w_{101}^{10}}. \quad (4, 308)$$

Da w_{101}^{100} in (4, 308) ist nach (4, 203), (4, 302) bis auf Glieder höherer Ordnung aus (4, a22) zu entnehmen: $w_{101}^{100} = 2p g_{10} g_{1-1} \cdot \beta^2$, während (4, 19): $w_{00}^{10} = g_{00} g_{10} A^2$, $w_{1-1}^{10} = g_{1-1} g_{10} A^2$ ist. Durch Einsetzen dieser Werte in (4, 308) erhält man nach Division durch g_{10} :

$$\tau = \frac{g_{00} P_{00} A^2}{g_{1-1} A^2 + 2p g_{1-1} \beta^2} = \frac{g_{00} P_{00}}{g_{1-1} \left(1 + 2p \frac{\beta^2}{A^2}\right)}. \quad (4, 309)$$

Wie in (4, a22) die w_{101}^{100} , so hängen auch die τ in (4, 309) vom Anfangszustand p des Oszillators ab. Deswegen wird im folgenden an die τ der Index (p) angehängt. $\tau^{(p)}$ ist jetzt nicht mehr, wie in den vorigen Abschnitten β -abhängig, sondern $\tau^{(p)}$ hängt vom Quotienten $\beta:A = \text{Oszillator-Wellung: Wellung der Spiegelfläche}$ ab. Mit den numerischen Werten $A = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$, $\beta = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ wird $\beta^2:A^2 = 7$. Folglich:

$$\tau^{(p)} = \frac{1}{1 + 14p} \cdot \frac{g_{00}}{g_{1-1}} \cdot P_{00}. \quad (4, 310)$$

Der Unterschied zwischen (4, 310) und dem entsprechenden Wert bei nichtberücksichtigtem Energieaustausch besteht in dem Faktor $(1 + 14p)$. Dieser Faktor bewirkt, daß an die Stelle der Ungleichung des Teiles III die Gleichung (4, 404, b) treten wird.

$\tau^{(p)}$ hängt auch im ersten Medium die Intensität des von unserem Modell regulär reflektierten Strahles vom Anfangszustand p des Oszillators ab. Sie werde mit $|a_{00}^{(p)}|^2$ bezeichnet. Da in Wirklichkeit infolge

der Kristalltemperatur T die einzelnen Gitterionen sich vor dem Stoß in verschiedenen Quantenzuständen p befinden, so hat man dem vorliegenden vereinfachten Kristallmodell keinen genau determinierten Anfangszustand p , sondern nur eine Wahrscheinlichkeit W_p , vor dem Stoß im p -ten Quantenzustand zu sein, zuzuschreiben. Da während der Sternschen Versuche keine Änderung der Kristalltemperatur T beobachtet wurde, kann man annehmen, daß so selten ein He-Atom auf ein einzelnes Ion fällt, daß in der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen infolge Wärmeübertragung sich die Energieverteilung wieder nach Maxwell ausgeglichen hat, so daß für jeden Stoß dieselbe Verteilung der Wahrscheinlichkeiten W_p vorliegt. Da bekanntlich

$$W_0 = 1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{2 \pi T}}, \quad W_1 = e^{-\frac{\hbar \omega_0}{2 \pi T}} - e^{-\frac{3 \hbar \omega_0}{2 \pi T}}, \dots \quad (\kappa = 1,87 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad})$$

ist, so wird bei einer Temperatur $T = 300^\circ$ abs. in unserem Fall:

$$W_0 = 0,97; \quad W_1 = 0,38; \quad W_2 = 0,15; \quad W_3 = 0,06; \quad \left(\sum_{\text{un}} W_p = 1\right). \quad (4, 311)$$

Vom korpuskularen Standpunkte ist $|a_{00}^{(p)}|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein aus Medium I auf den Oszillator fallendes He-Atom nach den früher beschriebenen Reflexionen an beiden Enden des Mediums II schließlich wieder in die reguläre Richtung des Mediums I reflektiert wird, wenn sich der Oszillator vor dem Auftreffen des He-Atoms im p -ten Quantenzustand befand. Diese Einzelintensitäten $|a_{00}^{(p)}|^2$ wurden nicht beobachtet, weil sich nicht alle Gitterionen im selben Anfangszustand p befinden; sondern die beobachtete Intensität des regulär reflektierten Strahles, die mit $|a_{00}|^2$ bezeichnet wurde, ist ersichtlich

$$|a_{00}|^2 = \sum_{(p)} W_p \cdot |a_{00}^{(p)}|^2.$$

Am Ort der Delle werden entsprechend (2, 304) die $|a|^2$ mit J bezeichnet, und zwar $|a_{00}^{(p)}|^2$ mit $J_{00}^{(p)}$ und $|a_{00}|^2$ mit J_{00} , so daß

$$J_{00} = \sum_{(p)} W_p J_{00}^{(p)} \quad (4, 312)$$

wird, wobei die Größe $J_{00}^{(p)}$ entsprechend (2, 306) folgendermaßen durch die $\tau^{(p)}$ aus (4, 310) ausgedrückt wird:

$$J_{00}^{(p)} = \left(\frac{\tau^{(p)} - 1}{\tau^{(p)} + 1} \right)^2. \quad (4, 313)$$

Unter Benutzung von (4, 311) erhält man aus (4, 312)

$$J_{00} = 0,97 \cdot J_{00}^{(0)} + 0,38 \cdot J_{00}^{(1)} + 0,15 \cdot J_{00}^{(2)} + 0,06 \cdot J_{00}^{(3)} + \dots \quad (4, 314)$$

4. Diskussion der Dellentiefe.

Bei steilerem Einfall ($\zeta > \sim 10^\circ$) ist nach Fig. 3 von Teil III: $P_{00} = 1$ und nach Fig. 4 von Teil III: $g_{00}/g_{1-1} = 3/4$. Daher geht (4, 310) über in

$$\tau^{(p)} = \frac{3}{4 + 56p};$$

d. h. $\tau^{(0)} = \frac{3}{4}$ und praktisch $\tau^{(p)} = 0$ sonst. Aus (4, 313) folgt daher in sehr guter Näherung $J_{00}^{(0)} = 0$, $J_{00}^{(p)} = 1$ sonst. Die beobachtete Intensität des regulär reflektierten Strahles am Ort der Delle erhält man dann aus (4, 314) zu

$$J_{00} = 0,63,$$

und nicht mehr praktisch = 0 wie nach der bisherigen Theorie. Dieser Wert stimmt in der Tat mit dem experimentellen Wert (Fig. 2 des Teiles I) überein. Dies kann nach Abschnitt 7 von Teil I nur dort nachgewiesen werden, wo die mangelnde Monochromasie die Dellen nicht verschmiert, also bei steilerem Einfall nur an der zweiten Delle beim Einfallswinkel $\zeta = 13^\circ$. Da Stern bei $\zeta = 13^\circ$ keine Beobachtungen angestellt hat, so muß man beim Nachweis der Übereinstimmung des theoretischen Wertes $J_{00} = 0,63$ mit dem experimentellen Ergebnis den in Fig. 2 von Teil I beim Einfallswinkel $\zeta = 10^\circ$ aufgezeichneten Intensitätsverlauf benutzen.

Bei flachem Einfall ist (Fig. 4 des Teiles III) $g_{00}/g_{1-1} = \frac{1}{2}$, folglich spezialisiert sich (4, 310) auf

$$\tau^{(p)} = \frac{P_{00}}{2 + 28p}. \quad (4, 401)$$

Setzt man (4, 401) in (4, 313) ein, so ergibt sich

$$J_{00}^{(p)} = \left(\frac{P_{00} - 2 - 28p}{P_{00} + 2 + 28p} \right)^2. \quad (4, 402)$$

Durch Einsetzen von (4, 402) in (4, 314) erhält man

$$J_{00} = 0,37 \left(\frac{P_{00} - 2}{P_{00} + 2} \right)^2 + 0,38 \left(\frac{P_{00} - 30}{P_{00} + 30} \right)^2 + 0,15 \cdot \left(\frac{P_{00} - 58}{P_{00} + 58} \right)^2 + \\ + 0,06 \left(\frac{P_{00} - 86}{P_{00} + 86} \right)^2 + \dots \quad (4, 403)$$

als Funktion von P_{00} . Die nachstehende Tabelle zeigt, daß J_{00} nur dann wesentlich kleiner als der für steileren Einfall soeben errechnete Wert 0,63 ausfallen kann, wenn $P_{00} > \sim 5$ ist. Dies ist nach Fig. 4 des Teiles III nur dann möglich, wenn $\zeta < 2^\circ$ und gleichzeitig $\cos \varrho(0) \sim -1$ ist. Faßt man den Begriff tiefe Delle etwas weiter als in (3, 305) formuliert wurde,

Tabelle 1. J_{00} als Funktion von P_{00} auf Grund von (4, 403).

P_{00}	J_{00}	P_{00}	J_{00}	P_{00}	J_{00}
0	1,00	5	0,44	30	0,31
0,5	0,74	8	0,41	50	0,33
1	0,61	10	0,38	100	0,45
2	0,52	15	0,36	∞	1,00
3	0,47	20	0,31		

und versteht jetzt darunter Dellen, die wesentlich tiefer ausfallen als der bei steilerem Einfall errechnete Wert $J_{00} = 0,63$, so sind

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \zeta \sim 0^0, \\ \text{b) } \varrho(0) \sim (2\nu + 1)\pi \text{ mit ganzem } \nu \end{array} \right\} \quad (4, 404)$$

die notwendigen und hinreichenden Bedingungen zur Erzielung tiefer Dellen bei monochromatischem Einfall.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, liefert die Theorie für J_{00} Werte, die $\geq 0,31$ sind, während Stern bei $\zeta \sim 0^0$, $\varphi \sim 0^0$ noch tiefere Dellen ($J_{00} \sim 1/6$) beobachtete. In Anbetracht des hier zugrunde gelegten vereinfachten Kristallmodells und in Anbetracht der in Abschnitt 4 des Teiles II erörterten Tatsache, daß in diesem Sonderfall $\zeta \sim 0^0$, $\varphi \sim 0^0$ wegen des gleichzeitigen Auftretens einer zweiten Delle die theoretische Dellentiefe $1 - J_{00}$ bis doppelt so groß ausfallen kann, als in den bisherigen Formeln (2, 304), (2, 306), (4, 403) errechnet wurde, bei deren Herleitung das gleichzeitige Auftreten einer zweiten Delle (d. h. die Zusatzbedingung $r_{-10} \sim -1$) unberücksichtigt blieb, *stimmt bei Berücksichtigung des Energieaustausches der hier errechnete Wert für die Dellentiefe befriedigend mit den Sternschen Experimenten überein.*

Durch (4, 404, b) ist die Ungleichung (3, 307) praktisch zu einer Bestimmungsgleichung für $\varrho(0)$ verschärft worden. Ihre Erfüllbarkeit ist aus Teil III, Abschnitt 2 und (3, a22) ersichtlich. (4, 404) ist nach (3, 212) und unter Berücksichtigung der Abkürzung $\zeta_{00} = \zeta$ gleichwertig mit:

$$\left. \begin{array}{l} r_{00} \sim -1. \text{ (Notwendige und hinreichende Bedingung} \\ \text{dafür, daß bei monochromatischem Einfall die vom} \\ \text{Strahl (1, 0) verursachte Delle tief ausfällt.)} \end{array} \right\} \quad (4, 405)$$

Beim Eintreten der Bedingungen (4, 404) bzw. (4, 405) stehen zwei verschieden oft an den beiden Begrenzungen des zweiten Mediums reflektierte, unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion ($\zeta = 0$) in (0, 0)-Richtung gegen die Übergangsschicht \mathcal{G} laufende Wellen des zweiten Mediums in Phase [$\varrho(0) = (2\nu + 1)\pi$]. Nach Teil III, Abschnitt 4 ist die die zugehörigstehende Welle darstellende Funktion eine Eigenfunktion der Schrödinger-Theorie und

$E_\nu = \hbar^2 \{k_{00}^{(\nu)}\}^2 / (2 m_{\text{He}})$ ihr Eigenwert der Energie. Da $k_{00} = k \cdot \sin \zeta = 0$ wegen $\zeta = 0$ ist, so ist (4, 404) bzw. (4, 405) identisch mit der Aussage, daß ein Eigenwert der Energie der Potentialmulde $U(z)$ der Fig. 1 von Teil III $E_\nu = 0$ ($\nu > 1$) ist.

5. Berechnung der Dellenbreite.

Der Ausdruck (2, 314) für die Dellenbreite ist in derselben Weise zu verallgemeinern, wie (2, 305) auf (4, 304) verallgemeinert wurde, also dadurch, daß in (2, 314) überall dreifache Indizes geschrieben werden und in der Klammer die beiden Terme $\Re(x_{101}) + \Re(x_{10-1})$, die nach (4, 303) gleich $w_{101}^{100} P_{101} + w_{10-1}^{100} P_{10-1}$ sind, hinzutreten. Hierin sind $w_{10-1}^{100} P_{10-1}$ und P_{101} in (4, 306), (4, 307) und die Größe w_{101}^{100} in (4, a22) berechnet. Dies bewirkt, daß die Halbwertsbreite $\Delta \varphi$ der Dellen größer ausfällt als bisher in (2, 315), nämlich

$$\Delta \varphi = \frac{1}{2}^\circ,$$

was sehr gut mit der Erfahrung übereinstimmt, soweit die mangelnde Monochromasie die Dellen nicht verschmiert, also an den Stellen $\zeta = 0^\circ$ und $\zeta = 180^\circ$.

6. Energiebetrachtungen.

Im Falle des Fehlens einer Delle, nämlich, daß r_{100} wesentlich verschieden von -1 ist, wird wegen schwacher Wellung A der Fläche (4, 101) und wegen des geringen Energieaustausches an der Fläche (4, 101) fast die gesamte einfallende Intensität in der regulären Reflexionsrichtung (0, 0, 0) wieder ins erste Medium zurücktransportiert. Die höheren Ordnungen erhalten praktisch keine Intensität. In dem Spezialfall $r_{100} \sim -1$ (d. h. Delle) treten jedoch wesentlich andere Verhältnisse auf: Der Strahl (1, 0, 0) erfährt infolge Totalreflexion an der Übergangsschicht \mathfrak{G} eine anomale Intensitätsanreicherung. Wegen Totalreflexion ($k_{100}^2 < 0$) kann diese Intensität nicht in der (1, 0, 0)-Richtung ins erste Medium zurückgestrahlt werden, sondern, wie die hier aus Gründen der Raumersparnis nicht mitzuteilende Rechnung zeigt, in der Hauptsache in den zu (1, 0, 0) benachbarten Richtungen, und zwar in den Richtungen (1, -1 , 0) und (1, 0, 1), weil diese allein im ersten Medium reell sind. Die Ausstrahlung in die reguläre Reflexionsrichtung bedingt die entsprechende Schwächung dieses Strahles, die als Delle wahrgenommen wird. Gegenüber den Betrachtungen von Teil II, Abschn. 3, a, α , letzter Absatz, tritt der Strahl (1, 0, 1) neu hinzu. Die Intensitäten der Strahlen (1, -1 , 0) und (1, 0, 1) verhalten sich praktisch wie die Übergangswahrscheinlichkeiten $w_{1-10}^{100} : w_{101}^{100}$, weil die

zugehörigen r_{mq} -Werte praktisch gleich Null sind und daher keine Schwächung durch Reflexion an \mathfrak{G} stattfindet. Da dieses Verhältnis $w_{1-10}^{100} : w_{101}^{100}$ praktisch gleich $A^2 : \beta^2 \sim \frac{1}{7}$ ist, so wird die dem regulär reflektierten Strahl verloren gegangene Intensität nicht mehr wie beim vereinfachten Kristallmodell der Teile I bis III in der $(1, -1, 0)$ -Richtung, sondern vorzugsweise in der $(1, 0, 1)$ -Richtung ins erste Medium zurücktransportiert. Da die in der $(1, 0, 1)$ -Richtung fliegenden He-Atome ein Energiequant $\hbar \omega_0$ mehr besitzen als die einfallenden, so tritt im Falle der Delle ($r_{100} \sim -1$) ein bedeutend stärkerer Energieaustausch zwischen Gitter und auffallendem He-Atom ein als im Falle des Fehlens einer Delle ($r_{100} \neq \sim -1$). Nach diesen Betrachtungen müßte beim Auftreten einer Delle des regulär reflektierten Strahles gleichzeitig in Richtung \mathfrak{k}_{101} ein Atomstrahl beobachtbar sein, dessen Intensität von der Größenordnung der einfallenden ist. Da \mathfrak{k}_{101} nach (4, 102) von ω_0 abhängt, so könnte man aus der Richtung dieses Strahles die Kreisfrequenz ω_0 der Gitterionen bestimmen und diese Werte mit den nach der Methode der Reststrahlen erhaltenen Werte vergleichen.

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß in Wahrheit nicht, wie in Abschnitt 1 angenommen wurde, alle Gitterionen ein einheitliches ω_0 besitzen, sondern daß ω_0 ein Spektrum ist, wodurch eine Verschmierung des Strahles $(1, 0, 1)$ hervorgerufen wird. Praktisch sind jedoch alle auftretenden Kreisfrequenzen ω_0 in dem relativ ~~schmalen~~ Bereich $\frac{2}{3} \omega_{\max} < \omega_0 < \omega_{\max}$ enthalten, wobei ω_{\max} ein fester, zunächst unbekannter Wert ist, der erst aus der Richtung von \mathfrak{k}_{101} bestimmt werden soll, der aber von der Größenordnung der Reststrahlfrequenz ist. Daher ist diese Verschmierung des Strahles $(1, 0, 1)$ nicht so groß, daß sie einer quasi-diffusen Streuung gleichkäme, sondern der Strahl $(1, 0, 1)$ wird in einen relativ engen Winkelbereich gestreut, aus dessen Lage dann ω_{\max} unter Benutzung von (4, 102) zu berechnen wäre. — Da Stern nicht nach dem Verbleib der dem regulär reflektierten Strahl am Orte der Delle verloren gegangenen Atome geforscht hat, so kann auf Grund der bisherigen Experimente die Richtigkeit dieser Überlegung nicht an der Erfahrung nachgeprüft und somit auch kein numerischer Wert für ω_0 angegeben werden.

7. Zusammenfassung.

1. *Dellengestalt.* Bei Berücksichtigung des Energieaustausches stimmen theoretische und experimentelle Dellengestalt überein. — Die von Stern beobachteten besonders tiefen Dellen bei sehr flachem Ein-

fall ($\zeta \sim 0^\circ$, $\varphi \sim 0^\circ$) werden dadurch verursacht, daß die Potentialmulde $U(z)$ der van der Waalsschen Kräfte einen sehr nahe bei 0 gelegenen Eigenwert der Energie besitzt (Abschnitt 4 und 5).

2. *Energiesatz.* Diejenigen He-Atome, die beim Auftreten einer Delle nicht in der regulären Reflexionsrichtung ins erste Medium zurückgelangen, werden vorzugsweise vom Kristall in der (1, 0, 1)-Richtung zurückreflektiert. Sie besitzen ein Energiequant $\hbar\omega_0$ mehr als die auf den Kristall auffallenden He-Atome. Durch Ausmessen der Richtung (1, 0, 1) läßt sich die Kreisfrequenz ω_0 der Kristallgitterschwingungen bestimmen (Abschnitt 6).

Mathematischer Anhang.

Der elastische Stoß zwischen freier und gebundener Partikel.

(Zusatz zu Abschnitt 2.)

Eine in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnte Ebene der Masse μ_0 (vgl. Abschnitt 1) sei in z -Richtung quasielastisch gebunden. Ein kräftefrei auftreffendes Teilchen der Masse m_{He} erleidet dann beim elastischen Stoß keine Impulsänderung senkrecht zur z -Achse. Daher kann man sich auf senkrecht auf den Oszillator fallende Teilchen beschränken und die den Stoß beschreibende ψ -Funktion der Schrödinger-Gleichung von x und y unabhängig annehmen. Die momentane Ausschwingung des Oszillators sei z_{osz} , seine Kreisfrequenz sei ω_0 . Die Frequenz ω_0 ist zwar kleiner als die Reststrahlfrequenz, denn die Reststrahlfrequenz ist die Schwingungszahl des Li- und F-Gitters gegeneinander. Trotzdem mag die Reststrahlfrequenz

$$\omega_0 = 3,8 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \quad (4, a01)$$

einen ausreichenden Anhaltspunkt geben. Ein Verfahren, ω_0 im Sinne unserer Annahmen experimentell zu bestimmen, ist in Abschnitt 6 angegeben; es liegen leider bisher keine Beobachtungen dieser Art vor. Die maximale Ausschwingung des im Grundzustande befindlichen Oszillators ist dann bekanntlich $\beta = (\hbar/\mu_0\omega_0)^{1/2}$. Zur Berechnung von β ist daher eine Annahme über den Wert von μ_0 (vgl. Abschnitt 1) erforderlich. Ersichtlich gilt $m_{\text{Li}} < \mu_0 < m_{\text{F}}$; zweifellos liegt μ_0 näher an m_{F} als an m_{Li} . Da ω_0 in (4, a 01) nach Obigem etwas zu groß gewählt wurde, so ist in der folgenden Rechnung der offensichtlich etwas zu kleine Wert $\mu_0 = \frac{1}{2}(m_{\text{Li}} + m_{\text{F}}) = 13 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ zugrunde gelegt worden. Hiermit ergibt sich

$$\beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_0\omega_0}} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm.} \quad (4, a02)$$

Nach (1, 601) ist tatsächlich $\beta \ll H$, wie in Abschnitt 1 vorausgesetzt wird. Diese Zahlen über β und ω_0 werden sogleich benutzt werden.

Ist ferner z die Ortskoordinate des stoßenden Teilchens (He-Atom), so lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung des Zweikörperproblems Teilchen-Oszillator:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_{\text{osz}}^2} - z_{\text{osz}}^2 \frac{\mu_0 \omega_0^2}{2} \psi + E \psi = 0 \quad (4, a03)$$

mit E als Gesamtenergie. Zur Lösung von (4, a03) setze man

$$z_{\text{osz}} = \beta \cdot \zeta \quad \text{mit} \quad \beta = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_0 \omega_0}} \quad (4, a04)$$

aus (4, a02) und erhält somit

$$\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\hbar \omega_0}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} - \zeta^2 \cdot \psi \right\} + E \cdot \psi = 0. \quad (4, a05)$$

Sind $u_p(\zeta)$ die durch die Gleichung

$$\frac{d^2 u_p(\zeta)}{d\zeta^2} + (2p + 1 - \zeta^2) \cdot u_p(\zeta) = 0 \quad (p > 0; \text{ ganz}) \quad (4, a06)$$

definierten Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators, so mache man zur Lösung von (4, a05) den Ansatz

$$\psi = \sum_{(p')} u_{p'}(\zeta) \cdot f_{p'}(z). \quad (4, a07)$$

Durch Einsetzen von (4, a07) in (4, a05) erhält man unter Berücksichtigung von (4, a06) für die $f_{p'}(z)$ die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f_{p'}}{dz^2} + \frac{2m_{\text{He}}}{\hbar^2} \cdot \left\{ E - \frac{\hbar \omega_0}{2} (2p' + 1) \right\} f_{p'} = 0. \quad (4, a08)$$

Hat der zum auffallenden He-Atom gehörige Wellenvektor den Betrag g , so ist die Energie des Teilchens vor dem Stoß $\hbar^2 g^2 / 2m_{\text{He}}$; befindet sich ferner der Oszillator vor dem Stoß im p -ten Quantenzustand, so ist die Gesamtenergie E des Systems Oszillator-Teilchen:

$$E = \frac{\hbar^2 g^2}{2m_{\text{He}}} + \frac{\hbar \omega_0}{2} (2p + 1).$$

Unter Einführung der Abkürzung

$$g_{p'}^2 = \sqrt{g^2 + \frac{2m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar} (p - p')} \quad (4, a09)$$

lautet daher bis auf eine multiplikative Konstante die Lösung von (4, a08):

$f_{p'} = e^{\pm i g_{p'}^2 z}$. Das vorliegende Stoßproblem wird ersichtlich wellenmechanisch durch diejenige (4, a05) befriedigende ψ -Funktion beschrieben, die nur eine einfallende, auf 1 normierte ebene Welle enthält. Daher lautet mit unbekannten Koeffizienten $\gamma_{p'}^p$ (Übergangsamplituden) die Lösung von (4, a05)

$$\psi = u_p(\zeta) e^{-i g_p^2 z} + \sum_{(p')} \gamma_{p'}^p u_{p'}(\zeta) e^{i g_{p'}^2 z}.$$

Da das auffallende He-Atom an dem ebenen Oszillator vollkommen reflektiert wird, so bestimmen sich die gesuchten Übergangsamplituden γ_p^p aus der Forderung $\psi = 0$ für $z = z_{\text{osz}} = \beta \zeta$:

$$0 = u_p(\zeta) e^{-ig_p^p \beta \zeta} + \sum_{(p')} \gamma_{p'}^p u_{p'}(\zeta) e^{ig_{p'}^p \beta \zeta}. \quad (4, a10)$$

Die γ_p^p als Funktionen dieser maximalen Oszillatorausschwingung β sollen jetzt aus (4, a10) durch Taylor-Entwicklung nach Potenzen von β berechnet werden: Für $\beta = 0$ reduziert sich (4, a10) auf

$$0 = u_p(\zeta) + \sum_{(p')} (\gamma_{p'}^p)_0 u_{p'}(\zeta),$$

woraus sich wegen der Orthogonalität der $u_{p'}(\zeta)$ ergibt:

$$(\gamma_{p'}^p)_0 = -\delta_{p'}^p. \quad (4, a11)$$

Differenziert man (4, a10) nach β , so erhält man

$$0 = -ig_p^p \cdot \zeta u_p(\zeta) e^{-ig_p^p \beta \zeta} + \sum_{(p')} \frac{\partial \gamma_{p'}^p}{\partial \beta} \cdot u_{p'}(\zeta) e^{ig_{p'}^p \beta \zeta} + \sum_{(p')} ig_{p'}^p \cdot \zeta \gamma_{p'}^p \cdot u_{p'}(\zeta) e^{ig_{p'}^p \beta \zeta}.$$

Setzt man hierin unter Beachtung von (4, a11) $\beta = 0$, so ergibt sich

$$0 = -2ig_p^p \cdot \zeta u_p(\zeta) + \sum_{(p')} \left(\frac{\partial \gamma_{p'}^p}{\partial \beta} \right)_0 \cdot u_{p'}(\zeta);$$

oder da zwischen den $u_p(\zeta)$ die bekannte Relation¹⁾

$$\zeta \cdot u_p(\zeta) = \sqrt{\frac{p+1}{2}} u_{p+1}(\zeta) + \sqrt{\frac{p}{2}} u_{p-1}(\zeta)$$

besteht:

$$0 = -ig_p^p \sqrt{2(p+1)} u_{p+1}(\zeta) - ig_p^p \sqrt{2p} \cdot u_{p-1}(\zeta) + \sum_{(p')} \left(\frac{\partial \gamma_{p'}^p}{\partial \beta} \right)_0 \cdot u_{p'}(\zeta).$$

Wegen der Orthogonalität der $u_p(\zeta)$ folgt hieraus unmittelbar

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma_{p-1}^p}{\partial \beta} \right)_0 &= i\sqrt{2p} \cdot g_p^p; & \left(\frac{\partial \gamma_{p+1}^p}{\partial \beta} \right)_0 &= i\sqrt{2(p+1)} \cdot g_p^p; \\ \left(\frac{\partial \gamma_{p'}^p}{\partial \beta} \right)_0 &= 0 \text{ sonst.} \end{aligned} \right\} \quad (4, a12)$$

Die Taylor-Entwicklung darf hier abgebrochen werden, wenn — was stets der Fall ist — p eine der ersten natürlichen Zahlen ist und

$$g_p^p \cdot \beta \ll 1 \quad (4, a13)$$

¹⁾ Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 3. Auflage (1938), S. 32.

ist, falls also die maximale Oszillatorausschwingung klein gegen die Länge der senkrecht auf ihn auffallenden Welle ist. Dann wird

$$\gamma_{p-1}^p = i \sqrt{2p} \cdot g_p^p \cdot \beta, \quad \gamma_{p+1}^p = i \sqrt{2(p+1)} g_p^p \cdot \beta; \quad (4, a 14)$$

und allgemein $\gamma_{p'}^p \sim \beta^{p-p'}$ bei kleinem β . Da in der Potenzreihenentwicklung der $\gamma_{p'}^p$ nur gerade oder nur ungerade Potenzen auftreten, so darf sie ohne Schaden auch dann abgebrochen werden, wenn $|g_p^p \beta|$ nicht mehr $\ll 1$, sondern etwa $< \frac{1}{2}$ ist [vgl. die Entwicklung (1, a 11) der α_m^m].

Die Formeln (4, a 14) sollen jetzt auf die Rechnungen des Textes angewendet werden: Um die in (4, 308) auftretende Übergangswahrscheinlichkeit w_{101}^{100} zu berechnen, setze man

$$g_p^p = g_{10} (= g_{100}). \quad (4, a 15)$$

Auf Grund von (4, a 02) und von (1, 603) mit Nebenbedingung (1, 105) ist

$$g_p^p \cdot \beta = 0,33, \quad (4, a 16)$$

so daß nach der auf (4, a 14) folgenden Bemerkung das Abbrechen der Taylor-Entwicklung erlaubt ist. Nach (1, 308), (4, 102), (4, a 15) ist

$$g_{p \pm 1}^p = g_{10 \mp 1} = \sqrt{g_{100}^2 \mp \frac{2m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar}}; \quad k_{10 \mp 1} = \sqrt{k_{100}^2 \mp \frac{2m_{\text{He}} \omega_0}{\hbar}}. \quad (4, a 17)$$

Da nach (1, 603) mit Nebenbedingung (1, 105) am Ort der ersten Delle $k_{100}^2 = -4,8 \cdot 10^{16}$ ist, so ergibt sich unter Benutzung der numerischen Werte $m_{\text{He}} = 4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-24}$ g, $\omega_0 = 3,8 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ aus (4, a 17): $k_{101}^2 \cdot 10^{-16} = 42$, ein Wert, der in Anbetracht der ungenauen Kenntnis von ω_0 nach (2, 309) numerisch gut mit $k_{1-10}^2 \cdot 10^{-16}$ am Ort der ersten Delle übereinstimmt. An der zweiten Delle gilt Entsprechendes. Man darf daher numerisch

$$k_{101} = k_{1-10}, \quad g_{101} = g_{1-10} \quad (4, a 18)$$

setzen, wie in (4, 304) benutzt wird.

Da bei reellem g_p^p die $\gamma_{p'}^p$ dem Energiesatz

$$\sum_{(p')} \gamma_{p'}^p \cdot \gamma_{p'}^{*p} (g_{p'}^p + g_{p'}^{*p}) = 2 \cdot g_p^p \quad (4, a 19)$$

genügen, so ist das einzelne Glied

$$w_{p'}^p = \gamma_{p'}^p \cdot \gamma_{p'}^{*p} \cdot \frac{g_{p'}^p + g_{p'}^{*p}}{2 g_p^p} \quad (4, a 20)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Oszillator beim Stoß vom p -ten in den p' -ten Quantenzustand übergeht, oder anders ausgedrückt, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein aus (1, 0, 0)-Richtung des zweiten Mediums

auf den Oszillator fallendes Teilchen nach dem Stoß in die $(1, 0, p - p')$ Richtung übergeht, wenn der Oszillator vor dem Stoß im Quantenzustand p war. Die in (4, 308) auftretende Übergangswahrscheinlichkeit w_{101}^{100} ist unter Beachtung von (4, 208) demnach $w_{101}^{100} = w_{p-1}^p$ oder unter Benutzung von (4, a14), (4, a15), (4, a20)

$$w_{101}^{100} = w_{p-1}^p = \gamma_{p-1}^p \gamma_{p-1}^{*p} \frac{g_{p-1}^p}{g_p^p} \\ = 2 \cdot p \cdot g_p^p \cdot g_{p-1}^p \beta^2 = 2 \cdot p \cdot g_{100} \cdot g_{101} \cdot \beta^2. \quad (4, a21)$$

Sie hängt also noch vom Anfangszustand p des Oszillators ab. Wegen (4, a18), (4, a21) ist numerisch im Sternschen Beobachtungsintervall

$$w_{101}^{100} = 2 \cdot p \cdot g_{100} \cdot g_{101} \beta^2 = 2 p \cdot g_{10} g_{1-1} \beta^2,$$

wie in (4, 308) benutzt wird.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. W. Lenz, dem ich an dieser Stelle hierfür wie auch für die Unterstützung, die er mir während der Bearbeitung zuteil werden ließ, nochmals meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Hamburg, Oktober 1941. Institut für Theoretische Physik der Hansischen Universität.

Berechnung von Debye-Scherrer-Diagrammen kleinster Kristalle nach der Gasinterferenzmethode.

Von H. Boersch.

Mit 3 Textabbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1942.)

Zur Berechnung der Debye-Scherrer-Diagramme kleinster Kristalle wird die „Gasinterferenzmethode“ von Debye und Ehrenfest benutzt. Neue Maxima in der Nähe des Primärstrahles wurden aufgefunden; ihre Eignung zur Größen- und Formbestimmung kleinster Kristalle wird besprochen. Die allgemeine Darstellung der Intensitätsverteilung im Debye-Scherrer-Diagramm des primitiven und des innenzentrierten Gitters für gewisse Kristallformen ist in Form einer Fourier-Reihe gelungen.

In gewissen, besonders fein verteilten (hochdispersen) Systemen — z. B. in Aufdampfschichten — wird die Existenz von Kristallen vermutet, die aus nur wenigen Elementarzellen aufgebaut sind. Zur Untersuchung dieser „kleinsten“ Kristalle mit Hilfe von Elektronen- oder Röntgeninterferenzen nach der Debye-Scherrer-Methode ist die Kenntnis ihrer theoretischen Streuverteilung notwendig.

Die normale Berechnung vollständiger Debye-Scherrer-Diagramme endlich begrenzter Kristalle geht so vor sich, daß *zunächst* die Lage und die Intensität der Reflexe eines Pulverdiagramms von unendlich großen, nicht absorbierenden Kristallen bestimmt wird; hierbei werden berücksichtigt der Strukturfaktor, der Flächenhäufigkeitsfaktor, der Lorentz-Faktor und der Atomfaktor. Erst *nachträglich* wird der endlich begrenzten Ausdehnung der Kristalle dadurch Rechnung getragen, daß als Funktion der Teilchengröße die Intensitätsverteilung, also die „Form“ der einzelnen Interferenzen, eingeführt wird. Die Form der Interferenzen kann einer von v. Laue¹⁾ angegebenen Näherungsfunktion entnommen werden:

$$J = \frac{\text{const}}{\left(\sin \frac{\vartheta}{2} - \sin \frac{\vartheta_B}{2}\right)^2 + \left(\frac{\eta}{\omega}\right)^2} \quad (1)$$

Hierin ist ϑ = Streuwinkel; ϑ_B = Streuwinkel bei Bragg'scher Spiegelung, $\omega = 0,55$; weiter gilt speziell für kubische Kristalle:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{1}{A}$$

¹⁾ M. v. Laue, ZS. f. Kristallogr. 64, 115, 1926.

mit A = Kantenlänge des Kristallkubus und λ = Wellenlänge. Aus der Form bzw. der Halbwertsbreite der Interferenzen kann also die Größe und Form der Kristalle bestimmt werden¹⁾.

Für kleinste Kristalle kann die angeführte Berechnung der Streuverteilung aus verschiedenen Gründen nicht mehr gültig sein. Denn in den kleinsten Kristallen ist wegen der geringen Abmessungen des Kristallgitters die Belegung der Flächen mit Streuzentren eine andere als in ausgedehnten Gittern; der Flächenhäufigkeitsfaktor ist also eine Funktion der Ausdehnung des Kristalles. Aber auch der Strukturfaktor ist eine Funktion der Kristallgröße, da in kleinen Gitterbereichen das Verhältnis verschiedenartiger Gitterpunkte — z. B. in einem raumzentrierten Gitter das Verhältnis der raumzentrierten Punkte zu den Eckpunkten des primitiven Gitters — nicht das gleiche zu sein braucht, wie in einem ausgedehnten Gitter. Ferner erhebt sich die Frage, ob der Atomfaktor bei sehr kleinen Kristallen nicht in anderer Weise in die Rechnung eingeführt werden muß, da hier die Breite der Interferenzen vergleichbar mit dem Ablenkswinkel ist. Das gleiche gilt für den Lorentz-Faktor. Schließlich stimmt auch die Näherungsformel für die Form der Interferenzen nicht mehr, da sie ausdrücklich für geringe Breite der Interferenzen (klein gegen Ablenkswinkel) abgeleitet wurde.

Um nun eine exakte Berechnung eines Debye-Scherrer-Diagramms kleinster Kristalle ohne diese im einzelnen schwer zu übersehenden Funktionen durchzuführen, wurde nicht von der bekannten Laueschen Interferenzfunktion eines feststehenden Kristallgitters ausgegangen, sondern von der Interferenzfunktion, die Debye²⁾ und Ehrenfest³⁾ für ein Molekül angeben, das im Raum rotiert. Diese Funktion lautet:

$$J = \text{const} \sum \sum \Phi_i \Phi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad (2)$$

mit Φ_i = Streuvermögen des Atoms i ; $x_{ij} = 4\pi l_{ij} \cdot \frac{\sin \frac{\phi}{2}}{\lambda}$; l_{ij} = Abstand der Atome i und j .

Das Kristallpulver wird also, bei vollkommener Unordnung und hinreichend großen Abständen der einzelnen Kristalle, als „Kristallgas“ angesehen. Von diesem Gas wird nach der Methode von Debye und Ehrenfest das Debye-Scherrer-Diagramm berechnet. Diese Methode ergibt die

¹⁾ Vgl. M. v. Laue, l. c.; P. Scherrer, Gött. Nachr. 98, 1918; R. Brill, ZS. f. Kristallogr. 68, 387, 1928. — ²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. 46, 809, 1915. — ³⁾ P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam 23, 1132, 1915.

exakte Winkelverteilung der kohärent gestreuten Strahlung ohne Berücksichtigung der Wärmebewegung und der inkohärenten Strahlung. Praktisch läuft die Methode auf die Berechnung aller in dem „Kristallgasmolekül“ vorhandenen Abstände und die additive Überlagerung der daraus abgeleiteten $\sin x/x$ -Funktionen, also auf eine Fourier-Synthese, hinaus.

Am einfachsten ist die Methode auf kleinste Kristalle von der Größe weniger Elementarzellen anwendbar, weil dort die Zahl der Verbindungslinien (l_{ij}) zwischen den Atomen und damit die Zahl der $\sin x/x$ -Funktionen noch gering ist. Bei größeren Kristallen wachsen die Schwierigkeiten infolge der großen Zahl der Verbindungslinien und der notwendigen umfangreichen Rechenarbeit bei der Aufstellung und Summation der $\sin x/x$ -Funktionen bald so, daß die Methode für größere Kristalle (Kantenlänge: drei- bis vierfacher Betrag der Gitterkonstanten) unbrauchbar wird. Die Domäne der Methode von Debye und Ehrenfest ist also das Gebiet, wo die Rechenmethode von v. Laue am ungenauesten ist, während die Methode von v. Laue, wie aus den Fig. 2 und 3 hervorgeht, dort schon wieder anwendungsfähig ist, wo die Methode von Debye und Ehrenfest unökonomisch wird. Besonders bemerkenswert an der Methode von Debye und Ehrenfest ist, daß sie auch das Gebiet in der Nähe des Primärstrahles umfaßt, in das die Methode von v. Laue keinen Einblick gewährt.

Nach der Methode von Debye und Ehrenfest wurden Debye-Scherrer-Diagramme einiger kleiner, einfacher, in Größe und Struktur verschiedener Kristalle, die aus gleichartigen Atomen aufgebaut waren, berechnet. In Tabelle 1 sind die Summen der Sinusfunktionen der untersuchten Kristallmodelle aufgeführt¹⁾. Hierbei möge bemerkt werden, daß die Funktion von Debye und Ehrenfest (2) in der nachstehend angegebenen Weise (3) umgeformt wurde, um den Gebrauch einfacher $\sin x$ -Tafeln an Stelle von $\sin x/x$ -Tafeln zu ermöglichen²⁾:

$$J = \frac{\text{const}}{\alpha} \cdot \sum \sum \cdot \frac{\Phi_i \cdot \Phi_j}{l_{ij}} \cdot \sin l_{ij} \cdot \alpha. \quad (3)$$

Die Interferenzfunktionen wurden bis zu einem Wert von

$$\alpha = 57,2^\circ \cdot 4 \pi \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} = 1200^\circ$$

berechnet. Als Normalabstand vom Werte 1, auf den alle anderen Abstände bezogen wurden, wurde die Gitterkonstante gewählt. Der Atomfaktor

¹⁾ Sämtliche Funktionen sind auf gleiches Gesamtstreuvermögen der verschiedenen Modelle reduziert. — ²⁾ H. Boersch, Monatshefte f. Chemie 65, 311, 1935.

Tabelle 1.

Modell ¹⁾	Intensitätsverteilung im Debye-Scherrer-Diagramm
Hantel Molekül	$J \sim \frac{1}{n} \sin \alpha$
Kubisch primitiv 1	$J \sim \frac{1}{\alpha} [12 \sin \alpha + 8,48 \sin 1,414 \alpha + 2,3 \sin 1,732 \alpha]$
Kubisch primitiv 2	$J \sim \frac{1}{\alpha} [20 \sin \alpha + 15,55 \sin 1,414 \alpha + 4,62 \sin 1,732 \alpha + 2 \sin 2 \alpha + 3,58 \sin 2,24 \alpha + 1,63 \sin 2,45 \alpha]$
Kubisch primitiv 8	$J \sim \frac{1}{\alpha} [54 \sin \alpha + 50,9 \sin 1,414 \alpha + 18,5 \sin 1,732 \alpha + 13,5 \sin 2 \alpha + 32,2 \sin 2,24 \alpha + 19,6 \sin 2,45 \alpha + 6,36 \sin 2,83 \alpha + 8 \sin 3 \alpha + 1,155 \sin 3,46 \alpha]$
Kubisch raumzentriert 1	$J \sim \frac{1}{\alpha} [9,2 \sin 0,866 \alpha + 12 \sin \alpha + 8,48 \sin 1,414 \alpha + 2,3 \sin 1,732 \alpha]$
Kubisch raumzentriert 2	$J \sim \frac{1}{\alpha} [18,49 \sin 0,866 \alpha + 21 \sin \alpha + 15,55 \sin 1,414 \alpha + 4,82 \sin 1,66 \alpha + 4,62 \sin 1,732 \alpha + 2 \sin 2 \alpha + 3,58 \sin 2,24 \alpha + 1,63 \sin 2,45 \alpha]$
Kubisch raumzentriert 8	$J \sim \frac{1}{\alpha} [73,8 \sin 0,866 \alpha + 66 \sin \alpha + 59,4 \sin 1,414 \alpha + 57,8 \sin 1,66 \alpha + 20,8 \sin 1,732 \alpha + 13,5 \sin 2 \alpha + 22 \sin 2,18 \alpha + 32,2 \sin 2,24 \alpha + 19,6 \sin 2,45 \alpha + 3,08 \sin 2,6 \alpha + 6,36 \sin 2,83 \alpha + 8 \sin 3 \alpha + 1,155 \sin 3,46 \alpha]$
Kubisch flächenzentriert 1	$J \sim \frac{1}{\alpha} [50 \sin 0,708 \alpha + 15 \sin \alpha + 19,6 \sin 1,225 \alpha + 8,48 \sin 1,414 \alpha + 2,3 \sin 1,732 \alpha]$
Kubisch flächenzentriert 2	$J \sim \frac{1}{\alpha} [96,04 \sin 0,708 \alpha + 30 \sin \alpha + 45,71 \sin 1,225 \alpha + 15,55 \sin 1,414 \alpha + 15,86 \sin 1,58 \alpha + 4,62 \sin 1,73 \alpha + 2,5 \sin 2 \alpha + 3,77 \sin 2,121 \alpha + 1,63 \sin 2,45 \alpha]$
Kubisch flächenzentriert 8	$J \sim \frac{1}{\alpha} [339 \sin 0,708 \alpha + 114 \sin \alpha + 235 \sin 1,225 \alpha + 97,5 \sin 1,414 \alpha + 152 \sin 1,58 \alpha + 32,35 \sin 1,73 \alpha + 154 \sin 1,87 \alpha + 19,5 \sin 2 \alpha + 73,6 \sin 2,12 \alpha + 42,92 \sin 2,24 \alpha + 27,3 \sin 2,35 \alpha + 24,5 \sin 2,45 \alpha + 37,7 \sin 2,55 \alpha + 6,36 \sin 2,83 \alpha + 8,25 \sin 2,92 \alpha + 8 \sin 3 \alpha + 1,155 \sin 3,46 \alpha]$

¹⁾ Vgl. die Bezeichnungen in den Figuren.

wurde in diesem Falle nicht berücksichtigt, denn die endgültige Streukurve kann durch einfache Multiplikation mit dem jeweiligen Atomfaktor erhalten werden, bzw. die gezeichneten Kurven ohne Atomfaktor können im Experiment durch Anwendung von „rotierenden Sektoren“¹⁾ verifiziert werden.

In den Fig. 1, 2, 3 sind die nach der Methode von Debye und Ehrenfest berechneten Streukurven als „Gasinterferenzen“ zusammengefaßt.

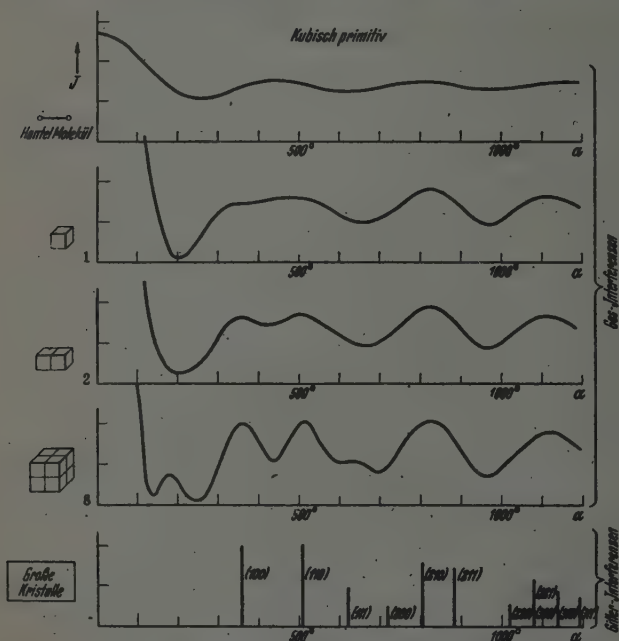


Fig 1. Debye-Scherrer-Diagramme von kubisch-primitiven Gittern.

In den Fig. 2, 3 sind ihnen einige nach der Methode von v. Laue berechnete Streukurven als „Gitterinterferenzen“ gegenübergestellt. Die Lagen der einzelnen Interferenzmaxima in diesen Streukurven wurden nach der Braggschen Formel bestimmt, ihre Höhen nach der Beziehung:

$$J_{\max} = \text{const.} \cdot \frac{n}{\sin^2 \frac{\theta}{2}},$$

¹⁾ H. Boersch, Diss. Wien 1935; P. Debye, Phys. ZS. 40, 66, 1939.

in der n die Flächenhäufigkeit und $\frac{1}{\sin^2 \frac{\phi}{2}}$ den Lorentz-Faktor bedeuten.

Diese Intensitätsbeziehung gilt wegen der Vernachlässigung von $\frac{1}{\cos \frac{\phi}{2}}$

des Lorentz-Faktors nur für kleine Streuwinkel. Nach der Beziehung (1) wurde die Form der einzelnen Maxima berechnet, die dann graphisch überlagert wurden^{1) 2)}. Zur Angleichung an die „Gasinterferenzkurven“ wurde

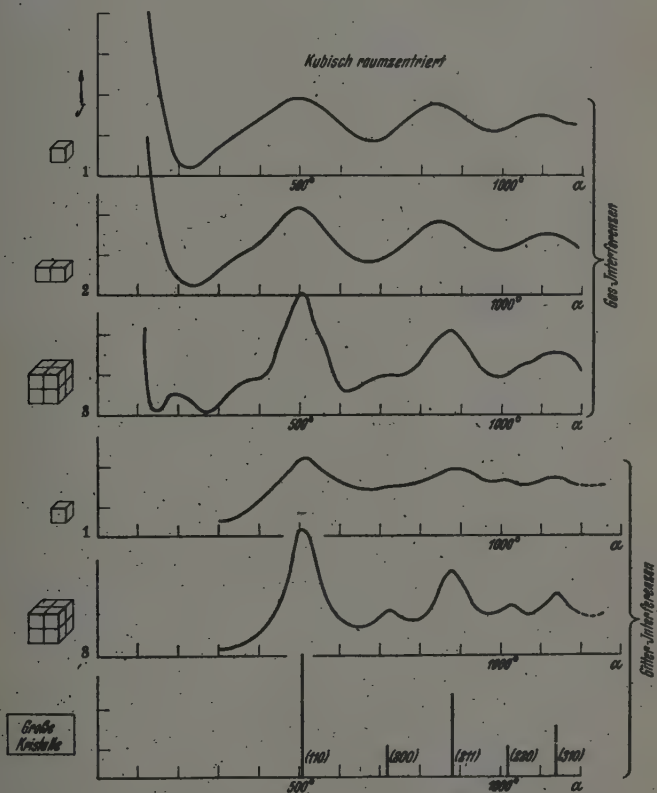


Fig. 2. Debye-Scherrer-Diagramme von kubisch-raumzentrierten Gittern.

¹⁾ Bei dieser Überlagerung wurden die Maxima bis $\alpha = 1600^\circ$ berücksichtigt.

²⁾ Die endgültige Streukurve könnte durch Multiplikation der so erhaltenen „Gitter“-Kurven mit dem Atomfaktor erhalten werden. Diese Art der Darstellung weicht von der üblichen Form ab, da sonst die Höhe der Maxima schon vor

das erste Hauptmaximum der entsprechenden „Gas“- und „Gitter“-Streu-
kurven auf gleiche Höhe gebracht. Zum weiteren Vergleich ist den Fig. 1,
2, 3 das Debye-Scherrer-Diagramm großer Kristalle beigelegt.

Die Abweichungen der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen
Diagramme gehen aus den Gegenüberstellungen der Fig. 1, 2, 3 deutlich

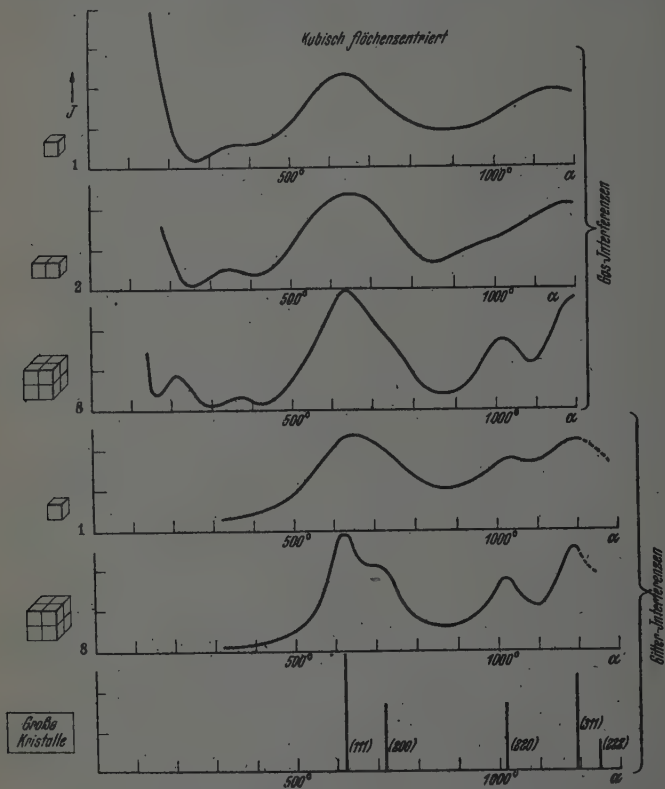


Fig. 3. Debye-Scherrer-Diagramme von kubisch-flächenszentrierten Gittern.

hervor. Insbesondere ist die schnelle Annäherung der „Gasinterferenz-
kurven“ an die von v. Laue angegebenen Kurven mit wachsendem Kristall
ersichtlich.

Berücksichtigung ihrer Form, durch Multiplikation mit dem Atomfaktor bestimmt
wird; sie scheint aber deshalb gerechtfertigt, da der Atomfaktor bei jedem Streu-
winkel wirksam ist.

Abgesehen von der Verschiebung, Intensitätsänderung oder auch Unterdrückung einzelner Maxima in den „Gasinterferenzkurven“ ist die Bildung *neuer Maxima* bei *kleinen Ablenkwinkeln* bemerkenswert. Besonders deutlich sind diese in den Kurven 8 der Fig. 1, 2, 3. Man kann hier zwei Gruppen unterscheiden: einmal die Maxima um 200° der Fig. 1, 2, 3, das andere Mal die Maxima um 350° der Fig. 2, 3. Das Maximum der ersten Gruppe des kubisch primitiven Gitters liegt bei 180° und besitzt damit den halben Abszissenwert des (100)-Reflexes bei 360° . Dieser Befund legt die Erklärung nahe, daß es sich hier um die Wirkung der Begrenzung des Gitters handelt (Kantenlänge = doppelte Elementarperiode). Mit wachsendem Kristall wird dieses Maximum also nach kleineren Winkelwerten wandern. Die genaue Lage der Maxima der ersten Gruppe ist außerdem, wie die Streukurven der kubisch raum- und flächenzentrierten Gitter zeigen, von der Gitterstruktur-abhängig. Die zweite Gruppe der bei 360° aufgefundenen Maxima stimmt in ihrer Lage mit der des (100)-Reflexes des kubisch primitiven Gitters überein. Hieraus ergibt sich ihre Herkunft durch Nicht-auslöschung des (100)-Reflexes und damit die Abhängigkeit des Struktur-faktors von der Kristallgröße.

Lage und Intensität der ausgeprägten Maxima speziell der ersten Gruppe sind, wie auch aus Diagrammen größerer Kristalle hervorgeht, in charakteristischer Weise von der Ausdehnung des Kristalls abhängig. Sie scheinen daher zur Größen- und Formbestimmung kleinster Kristalle besonders geeignet.

Maxima, die nicht durch Braggsche Reflexion an Kristallgitterebenen entstanden sind, wurden bereits von anderer Seite gefunden. So stellten Brück¹⁾ und Cochrane²⁾ irrationale Interferenzpunkte fest, die durch v. Laue und Riewe³⁾ z. T. auf die Wirkung der Kristallgitterbegrenzung zurückgeführt werden konnten. Allerdings handelt es sich bei den irrationalen Interferenzpunkten um Interferenzmaxima in der Nähe normaler Braggscher Reflexe eines feststehenden Einzelkristalls und nicht um Maxima in der Nähe des Primärstrahles eines Pulverdiagramms. Auch die diffusen Reflexe bei Laue-Aufnahmen⁴⁾ von Einzelkristallen haben nichts mit diesen Maxima zu tun, da sie sich dicht bei oder auf einem normalen Braggschen Reflex befinden. Vielleicht hängen die vom Verfasser⁵⁾ auf-

¹⁾ L. Brück, Ann. d. Phys. **26**, 233, 1936. — ²⁾ W. Cochrane, Proc. Phys. Soc. **48**, 723, 1936. — ³⁾ M. v. Laue, Ann. d. Phys. **26**, 55, 1936; M. v. Laue u. K. H. Riewe, ZS. f. Kristallogr. **95**, 408, 1936. — ⁴⁾ Vgl. z. B. C. V. Raman u. P. Nilakantan, Nature **145**, 860, 1940; W. Bragg, Nature **146**, 509, 1940; u. a. — ⁵⁾ H. Boersch, ZS. f. Phys. **116**, 469, 1940.

gefundenen „Stachel“ in nächster Nähe des Primärstrahles mit diesen neuen Maxima zusammen. Allerdings besaß das durchstrahlte Material eine ausgeprägte Vorzugsrichtung, außerdem handelt es sich, wie aus der Breite der Braggschen Reflexe hervorging, um Kristalldimensionen von mehreren 100 Å Durchmesser.

Die direkte experimentelle Auffindung der neuen Maxima ist noch nicht gelungen. Eigene Versuche an Aufdampfschichten führten vorläufig nicht zum Erfolg, da die mehr oder weniger diffusen Ringe des Trägermaterials gerade in den Existenzbereich der neuen Maxima fielen.

Ausdrücklich sei nochmals darauf hingewiesen, daß die angegebenen Streuverteilungen nur für hinreichend voneinander entfernte Kristalle gelten. Gerade bei derartig kleinen Kristallen, wie sie hier untersucht wurden, muß enge Nachbarschaft (wie z. B. in kompaktem Material) zu schwer übersehbaren Modifikationen der Streuverteilung isolierter Teilchen führen.

Während die angegebenen Modelle einzeln durchgerechnet wurden, konnten für das primitive und das innenzen trierte Gitter (rhombisch) mit Begrenzungsflächen parallel zu den Flächen der Elementarzelle die allgemeinen Ausdrücke für die Intensitätsverteilung im Debye-Scherrer-Diagramm abgeleitet werden. Sie lauten:

1. für das primitive Gitter mit den Elementarperioden a_i und Ausdehnungen $m_i a_i$ in Richtung der Achsen a_i :

$$J_{Pr} \sim \frac{K}{\alpha} \sum_{\beta_1=0}^{m_1} \sum_{\beta_2=0}^{m_2} \sum_{\beta_3=0}^{m_3} \frac{(m_1 + 1 - \beta_1)(m_2 + 1 - \beta_2)(m_3 + 1 - \beta_3)}{\sqrt{\beta_1^2 \cdot a_1^2 + \beta_2^2 \cdot a_2^2 + \beta_3^2 \cdot a_3^2}} \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{\beta_1^2 a_1^2 + \beta_2^2 a_2^2 + \beta_3^2 a_3^2}$$

2. für das entsprechende innenzen trierte Gitter:

$$J_R \sim J_{Pr} + \frac{K}{\alpha} \sum_{\beta_1=0}^{m_1} \sum_{\beta_2=0}^{m_2} \sum_{\beta_3=0}^{m_3} \frac{(m_1 - \beta_1)(m_2 - \beta_2)(m_3 - \beta_3)}{\sqrt{\beta_1^2 a_1^2 + \beta_2^2 a_2^2 + \beta_3^2 a_3^2}} \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{\beta_1^2 a_1^2 + \beta_2^2 a_2^2 + \beta_3^2 a_3^2} \\ + \frac{8}{\alpha} \sum_{\beta_1=0}^{m_1} \sum_{\beta_2=0}^{m_2} \sum_{\beta_3=0}^{m_3} \frac{(m_1 - \beta_1)(m_2 - \beta_2)(m_3 - \beta_3)}{\sqrt{(\beta_1 + \frac{1}{2})^2 a_1^2 + (\beta_2 + \frac{1}{2})^2 a_2^2 + (\beta_3 + \frac{1}{2})^2 a_3^2}} \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt{(\beta_1 + \frac{1}{2})^2 a_1^2 + (\beta_2 + \frac{1}{2})^2 a_2^2 + (\beta_3 + \frac{1}{2})^2 a_3^2}$$

$$\begin{array}{ll} K = 1 & \text{für } \beta_1 = 0, \beta_2 = 0, \beta_3 = 0, \\ m_i = 0, 1, 2, \dots & K = 1 \text{ für } \beta_1 \neq 0, \beta_2 = 0, \beta_3 = 0, \supset \\ \beta_i = 0, 1, 2, \dots, m_i & K = 2 \text{ für } \beta_1 \neq 0, \beta_2 \neq 0, \beta_3 = 0, \supset \\ & K = 4 \text{ für } \beta_1 \neq 0, \beta_2 \neq 0, \beta_3 \neq 0. \end{array}$$

Hiermit ist die Darstellung der gesamten Intensitätsverteilung im Debye-Scherrer-Diagramm in *einem* Ausdruck gelungen. Die Erweiterung auf schiefwinkelige Systeme ist ohne weiteres möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. L. Ebert für sein förderndes Interesse. Frl. E. Lenz half mir bei der Durchführung der numerischen Rechnungen.

Wien, I. Chemisches Univ.-Laboratorium (Laboratorium für Strukturforschung und Übermikroskopie), den 17. Januar 1942.

Zur Definition der magnetischen Größen.

Von Wilhelm H. Westphal, Berlin.

(Eingegangen am 9. Februar 1942.)

Es wird vorgeschlagen: 1. die Magnetisierung J nicht mehr $J = \text{const} \cdot H$, sondern $J = \text{const} \cdot B$ zu setzen; 2. an Stelle des Paramagnetismus den Diamagnetismus als Regelfall (positives Vorzeichen) zu wählen. Beides kann physikalisch begründet werden. Auf diese Weise wird eine vollständige Übereinstimmung der Gleichungen der Elektrostatik und des Magnetismus erreicht.

Es setzt sich heute wohl mehr und mehr die Ansicht durch, daß man nicht die Größe H , sondern die Größe B als die magnetische Feldstärke (= Kraft auf Einheitspol) ansehen sollte ¹⁾, und daß es deshalb auch zweckmäßig wäre, die Permeabilität μ durch ihren Kehrwert $1/\mu$ zu ersetzen. Damit wird auch eine teilweise Angleichung der Gleichungen des Magnetismus an diejenigen der Elektrostatik erreicht. Ich möchte hier zeigen, daß man durch zwei weitere, physikalisch begründete Änderungen eine vollkommene Gleichheit beider Gleichheitssysteme erreichen kann. Das ist nicht nur sozusagen formal-ästhetisch befriedigend. Ich bin vielmehr überzeugt, daß man von jeher so verfahren wäre, wie ich es hier vorschlage, wenn man von jeher über die Einsichten in das Wesen des Magnetismus verfügt hätte, die wir heute besitzen.

Vorweg bemerke ich, daß ich hier, so wie es heute mehr und mehr geschieht, die Größen D bzw. H nicht so definiere, als seien sie Größen gleicher Dimension wie die Feldstärken E bzw. B , sondern daß ich die elektrische Verschiebung D als elektrische Flächendichte $D = e/F$ und die magnetische Erregung oder Verschiebung H als Flächendichte einer magnetischen Belegung $H = p/F$ (p Polstärke) einführe ²⁾. (Ich werde das in künftigen Auflagen meines Lehrbuchs „Physik“ ebenfalls tun und dort künftig auch die elektrische Ladung als vierte Grundgröße einführen.) Die beiden Coulomb-Gesetze für das Vakuum schreibe ich

$$k = \frac{1}{K_e} \frac{e_1 e_2}{4\pi r^2}, \quad (1a)$$

$$k = \frac{1}{K_m} \frac{p_1 p_2}{4\pi r^2}. \quad (1b)$$

(Betrag von K_e elektrostatisch $1/4\pi$, elektromagnetisch $9 \cdot 10^{20}/4\pi$, international $9 \cdot 10^{11}/4\pi$, Betrag von K_m $1/4\pi$). Dann beträgt der von einer

¹⁾ Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. techn. Phys. 16, 420, 1935; G. Mie, Elektrizität und Magnetismus, 2. Aufl. — ²⁾ Vgl. A. Sommerfeld, l. o.

Ladung e ausgehende elektrische Fluß Ψ bzw. der von einem Pol p ausgehende magnetische Fluß Φ

$$\Psi = \frac{e}{K_e}, \quad (2a)$$

$$\Phi = \frac{p}{K_m}. \quad (2b)$$

Im Vakuum bestehen die Beziehungen

$$D = K_e E, \quad (3a)$$

$$H = K_m B. \quad (3b)$$

(Hier und künftig sind stets die elektrischen Gleichungen zum Vergleich neben die magnetischen gesetzt.) Es ist also K_e die sog. absolute Dielektrizitätskonstante des Vakuums, $1/K_m$ die sog. absolute Permeabilität des Vakuums. Ich ziehe es vor, K_e als die elektrische, K_m als die magnetische Grundkonstante zu bezeichnen. Das bisher Gesagte ist natürlich nicht neu und soll nur dem Verständnis der folgenden Gleichungen dienen.

In der Elektrostatik setzt man die Polarisation P proportional zur Feldstärke E , weil offensichtlich diese, nicht die Verschiebung D , für die Entstehung der Polarisation unmittelbar verantwortlich ist. In der Lehre vom Magnetismus hat man bisher, offenbar verführt durch die Bezeichnung von H als Feldstärke, die Magnetisierung — scheinbar entsprechend — $J = \kappa H$ gesetzt. Ich schlage vor:

I. Man setze die Magnetisierung, analog zur Elektrostatik, proportional zur magnetischen Feldstärke B ,

$$P = \lambda_e E, \quad (4a)$$

$$J = \lambda_m B. \quad (4b)$$

Dies ist sicher erstens physikalisch begründet. Denn nicht die Erregung H , sondern das im magnetisierten Stoff herrschende Feld B liefert die für die Magnetisierung erforderliche Kraft. Zweitens rührt dieser Vorschlag auch an keinen physikalischen Tatbestand. Denn in den Para- und Diamagnetika ist ja erfahrungsgemäß $B \sim H$ und $J \sim H$, also auch $J \sim B$. Bei den Ferromagnetika gilt dies natürlich nicht. Aber es besteht kein Grund, diesen und den folgenden Vorschlag nicht auch dort anzuwenden. Allerdings interessiert dort technisch meist vor allem der Zusammenhang zwischen der Magnetisierung J und der Erregung H . Doch das mag hier außer Betracht bleiben.

Mein zweiter Vorschlag lautet:

II. Als Regelfall soll nicht, wie bisher, der Paramagnetismus, sondern der Diamagnetismus gelten und durch positive Werte der Konstante der Gl. (4b) ausgezeichnet werden.

Gemäß Gleichung (4a) und (4b) gilt daher in den Stoffen

$$E = \frac{1}{K_e} (D - P) = \frac{1}{K_e} (D - \lambda_e E), \quad (5a)$$

$$B = \frac{1}{K_m} (H - J) = \frac{1}{K_m} (H - \lambda_m B) \quad (5b)$$

oder

$$D = (K_e + \lambda_e) E = \varepsilon K_e E, \quad (6a) \quad H = (K_m + \lambda_m) B = \eta K_m B \quad (6b)$$

mit

$$1 + \frac{\lambda_e}{K_e} = \varepsilon, \quad (7a) \quad 1 + \frac{\lambda_m}{K_m} = \eta = \frac{1}{\mu}. \quad (7b)$$

Da in der bisher üblichen Schreibweise $\mu = 1 + 4\pi\kappa$, und da bei den Para- und Diamagnetika $4\pi\kappa \ll 1$, so ist $1/\mu \approx 1 - 4\pi\kappa$, so daß mit völlig genügender Genauigkeit

$$\lambda_m = -4\pi\kappa K_m \quad \text{und} \quad |\lambda_m| = -\kappa, \quad (8)$$

da $|K_m| = 1/4\pi$. Daher können die Tabellenwerte der Suszeptibilität κ ohne weiteres benutzt werden.

Dieser Vorschlag findet seine physikalische Begründung darin, daß ja tatsächlich der Diamagnetismus die fundamentale magnetische Eigenschaft aller Stoffe ist und nur bei vielen Stoffen durch zusätzliche Eigenschaften überkompensiert ist und in Para- oder gar Ferromagnetismus umschlägt. An einen physikalischen Tatbestand rührt auch dieser Vorschlag natürlich nicht.

Abschließend möchte ich noch kurz zu dem Versuch Stellung nehmen, die Größe H als magnetische Feldstärke = Kraft/Polstärke oder magnetische Menge zu retten. Er beruht auf folgendem. Wegen unserer Gleichung (2b) und (3b) kann man für die im magnetischen Felde B auf einen Pol p wirkende Kraft statt $k = pB$ auch schreiben $k = (p/K_m) (K_m B) = \Phi H$. Damit tritt der von dem Pol p ausgehende Fluß Φ an die Stelle der Polstärke p und die Erregung H an die Stelle der Feldstärke B . Natürlich kann man die Polstärke auch als den von dem Pol ausgehenden magnetischen Fluß definieren. Wenn man das aber tut, so müßte man das Gleiche selbstverständlich auch mit der elektrischen Ladung tun, diese also als den von ihr ausgehenden elektrischen Fluß Ψ definieren und statt $k = eE$ schreiben $k = \Psi D$. Auf diesen Gedanken ist aber noch niemand gekommen. Man sollte doch nicht die naturgegebene Symmetrie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen nur deshalb zerstören, um an einer überholten Bezeichnung der Größe H festhalten zu können.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.)

Zur kontinuierlichen Strahlung der Quecksilber-Hochdrucksäule.

Von P. Schulz in Berlin.

(Eingegangen am 17. Februar 1942.)

Das Kontinuum der Hg-Hochdrucksäule ist nach Unsöld im wesentlichen ein Rekombinationsleuchten der Quecksilberionen. Eine quantitative Rechnung hat jedoch Abweichungen zwischen Theorie und Experiment ergeben, die einen Faktor 10 erreichen. Neuere Temperaturbestimmungen aus der Elektronenstoßverbreiterung von Spektrallinien führen zu Werten, die beträchtlich höher sind, als in obiger Abschätzung verwandt wurden. Eine Neuberechnung der kontinuierlichen Strahlung mit dem verbesserten Temperaturwert ergibt im Rahmen der vorliegenden Genauigkeit volle Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das in der Quecksilberhochdruckentladung auftretende Kontinuum kann im Bereich niederen Druckes ($\sim 1,5$ at) zwanglos als Molekülstrahlung des Hg_2 aufgefaßt werden¹⁾. Da wegen der hohen Bogentemperatur und der geringen Dissoziationsenergie von etwa 1 Volt²⁾ praktisch alle Moleküle dissoziiert sind, wird es sich hierbei vor allem um die Strahlung von Stoßmolekülen, d. h. von Molekülen, die nur für den kurzen Augenblick einer engen Annäherung bei der thermischen Bewegung der Atome existieren, handeln. Aus diesem Grunde ist die kontinuierliche Strahlung im Verhältnis zur linienhaften Ausstrahlung sehr gering.

Bei höheren Drucken und Stromstärken nimmt die kontinuierliche Strahlung stark zu. Während bei geringeren Drucken das Kontinuum nur in gewissen Spektralbereichen in Erscheinung tritt, hauptsächlich um 2650, 3000, 3240 und 4800 Å, füllt es bei höheren Drucken das gesamte Spektrum ziemlich gleichmäßig aus. Die verhältnismäßig große Strahldichte macht wegen der praktisch vollständigen Dissoziation im Bogen eine Deutung als Molekülstrahlung unwahrscheinlich. Unsöld³⁾ deutet das Kontinuum als Strahlung durch Übergänge zwischen den freien Zuständen oberhalb der Ionisierungsgrenze und den diskreten Zuständen

¹⁾ F. Rößler, ZS. f. Phys. **110**, 352, 1938. — ²⁾ Vgl. hierzu das bekannte Potentialkurvenschema der Hg_2 -Moleküle, z. B. W. Finkelburg, Kontinuierliche Spektren, Berlin 1938. — ³⁾ A. Unsöld, Ann. d. Phys. **33**, 607, 1938.

(frei-gebunden-Strahlung), sowie durch Übergänge innerhalb der Zustände oberhalb der Ionisierungsgrenze (frei-frei-Strahlung). Letztere spielen für das Zustandekommen der Strahlung in der Quecksilberhochdrucksäule eine untergeordnete Rolle. Für die gesamte Emission pro cm^3 und Frequenzeinheit ergibt sich nach Unsöld:

$$4\pi\epsilon_v = \gamma \frac{128\pi^2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 Z_{\text{eff}}^2 e^{-\frac{eV_i}{kT}} p. \quad (1)$$

Darin bedeuten: p den Druck, Z_{eff} die effektive Kernladungszahl, die etwa gleich Eins zu setzen ist, γ einen Gewichtungsfaktor, der beim Quecksilber 4 beträgt und dadurch entsteht, daß zu dem Singulett- noch ein Triplett-system hinzutritt, wodurch die Termmannigfaltigkeit im Verhältnis $\frac{1+3}{1} = 4$ vergrößert wird. V_i ist die effektive Ionisierungsspannung, die wegen der Verschmierung der oberen Terme in der Hochdruckentladung um etwa 1 Volt gegenüber der Ionisierungsspannung des isolierten Quecksilberatoms herabgesetzt ist¹⁾ und etwa 9,5 Volt beträgt.

Ein Vergleich mit Messungen von Elenbaas²⁾ zeigt zunächst, daß in Übereinstimmung mit Gleichung (1) die Strahldichte des Kontinuums weitgehend unabhängig von der Frequenz ist. Eine quantitative Prüfung ergibt aber Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, die einen Faktor 5 bis 10 ausmachen. Wir geben in Tabelle 1 Messungen von Elenbaas sowie die nach Gleichung (1) berechneten Werte wieder. In der letzten Spalte der Tabelle sind außerdem die in einer neueren Arbeit von Elenbaas³⁾ unter Anwendung der Unsöld'schen Theorie berechneten Werte enthalten. Die Abweichungen bleiben danach ungefähr von derselben Größe.

Tabelle 1. Vergleich von Experiment und Theorie für die kontinuierliche Strahlung von Quecksilberhochdrucklampen.

Röhren- durch- messer d	Gradient Volt/cm	Leistung Watt/cm	Druck at	T_m ° abs.	Ausstrahlung erg pro cm-Säulenlänge und Frequenzeinheit		
					exp.	ber. von Unsöld	ber. von Elenbaas
4,25	120	40	20	5950	$5 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$0,42 \cdot 10^{-8}$
4,5	135	720	20	7750	$12 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
3	500	500	120	7400	$17 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
1	800	710	200	8200	$36 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. 110, 223, 1938. — ²⁾ W. Elenbaas, Physica 3, 859, 1936. — ³⁾ W. Elenbaas, ebenda 6, 299, 1939.

Die Temperatur wurde nach einer Beziehung von Elenbaas¹⁾ ermittelt, die folgendermaßen lautet:

$$T_{max} = 6025 \left(\frac{L}{8,5 + 5,75 m} \right)^{0,1} \quad (2)$$

(m Menge des Quecksilbers pro cm Bogenlänge in mg, L Leistung in Watt/cm). Da die Temperatur sehr empfindlich bei der Berechnung der Strahldichte nach Gleichung (1) eingeht und andererseits Gleichung (2) nicht sehr genaue Werte liefert, wurde die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie als ausreichend angesehen.

Eine weitergehende Bestätigung der Unsöldschen Theorie folgt aus Messungen der kontinuierlichen Strahlung in Abhängigkeit von der Stromstärke, die einen Zusammenhang $S_r \sim J^{2/3}$ ergeben haben²⁾.

Zur Berechnung der Stromstärkeabhängigkeit der kontinuierlichen Strahlung kann von der aus der Unsöldschen Theorie folgenden Gleichung:

$$S_r \sim e^{-\frac{e V_i}{k T}} \quad (3)$$

ausgegangen werden. Die Temperatur kann aus der für die hier vorliegende Entladung großer Leistung geltenden Beziehung:

$$S = L = JG = \text{const } e^{-\frac{e V_m}{k T}},$$

wo V_m die mittlere Anregungsspannung ist, berechnet werden. Es ist:

$$T = \frac{e V_m}{k (\text{const} - \ln JG)}.$$

Setzt man den Ausdruck für T in Gleichung (3) unter Berücksichtigung,

daß $G = \text{const } J^{\frac{2}{3}} \frac{V_m - V_i}{V_m + V_i}$ ist, ein, so erhält man

$$S_r \sim J^{\frac{2}{3}} \frac{e V_i}{V_m + V_i}. \quad (4)$$

Wird als effektive Ionisierungsspannung $V_i = 9,5$ Volt und als mittlere Anregungsspannung $V_m = 7,8$ Volt⁴⁾ angenommen, so folgt aus Gleichung (4) in Übereinstimmung mit dem Experiment:

$$S_r \sim J^{2/3}. \quad (5)$$

Die wirksame Ionisierungsspannung, die in der Unsöldschen Formel Gleichung (1) auftritt, kann in gewissem Sinne als Anregungsspannung

¹⁾ W. Elenbaas, *Physica* 2, 757, 1935. — ²⁾ R. Römpe, P. Schulz u. W. Thouret, *ZS. f. Phys.* 112, 369, 1939. — ³⁾ R. Römpe u. W. Thouret, *ZS. f. techn. Phys.* 19, 352, 1938. — ⁴⁾ W. Elenbaas, *Physica* 2, 757, 1935.

des Kontinuums aufgefaßt werden, da sie ebenso wie die Anregungsspannung der Linien bei Vernachlässigung des wenig temperaturabhängigen Gliedes mit $e^{-\frac{eV}{kT}}$ in die Strahldichte eingeht. Danach ergibt sich nach obigem eine Anregungsspannung von 9,5 Volt für die kontinuierliche Strahlung.

Im Gegensatz hierzu hat Rößler¹⁾ die Anregungsspannung des Kontinuums zu etwa 8,5 Volt bestimmt und kommt auf Grund dieser Messung zu dem Schluß, daß das Kontinuum der Quecksilberhochdrucksäule auch bei hohen Drucken auf Molekülstrahlung zurückgeführt werden muß. Er benutzt bei der Messung der Anregungsspannung eine Methode, die davon ausgeht, daß die Verteilung der Strahldichte quer zum Bogen um so schmaler wird, je höher die Anregungsspannung ist, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich in dem für die Strahlung maßgeblichen Glied $e^{-\frac{eV_a}{kT}}$ die Temperatursenkung zum Rande des Bogens um so eher bemerkbar macht, je höher die Anregungsspannung V_a ist. Auf den Verlauf der Strahldichte hat die Reabsorption offensichtlich geringen Einfluß. Denn wenn das Verhältnis der Maximalstrahlung einer Linie in der Achse des Bogens zu der Strahlung an einem Punkte seitwärts, z. B. bei 0,8 der Breite, als Funktion der Anregungsspannung aufgetragen wird, geben *alle* Linien, sowohl die wenig als auch die stark reabsorbierten, einen glatten Kurvenverlauf. Man kann also mit Linien bekannter Anregungsspannungen eine Eichkurve aufstellen und diese benutzen, um aus der Strahldichteverteilung auf unbekannte Anregungsspannungen zu schließen. Diese Methode kann sinngemäß zur Ermittlung der Anregungsspannung eines Kontinuums angewandt werden. Sie liefert gut reproduzierbare Werte und führt zu dem oben angegebenen Wert von 8,5 Volt für die Anregungsspannung des Kontinuums. Hierbei fällt auf, daß dieser Wert für alle Teile des weit ausgedehnten Kontinuums nahezu derselbe ist. Bei Annahme von Molekülstrahlung ist nicht ganz erklärlich, aus welchem Grunde nur Niveaus ganz bestimmter Höhe in Erscheinung treten.

Es ergibt sich also folgende Lage zur Deutung der kontinuierlichen Strahlung bei höheren Dichten: Eine Erklärung als frei-gebunden-Strahlung bzw. frei-frei-Strahlung wird aus energetischen Gründen nahegelegt. Eine quantitative Berechnung führt zu Werten, die die ungefähre Größenordnung richtig wiedergeben, aber doch im einzelnen recht erheblich von den Experimenten abweichen. Weiterhin spricht für diese Deutung die Stromstärkeabhängigkeit der Strahldichte. Andererseits läßt die Messung

¹⁾ F. Rößler, ZS. f. Phys. 112, 667, 1939.

der Anregungsspannung ein Molekülkontinuum vermuten, so daß die Frage nach der Ursache des Kontinuums zunächst als offen angesehen werden muß.

Neue Berechnungen der Bogentemperatur auf Grund der Verbreitung von Spektrallinien durch Elektronenstoß¹⁾ haben zu Werten geführt, die beträchtlich über denjenigen liegen, die nach Gleichung (2) erhalten werden. Man kann daher vermuten, daß die Diskrepanz zwischen den Experimenten und der Unsöldschen Theorie auf die zu niedrig angenommenen Temperaturen zurückzuführen ist. Leider sind die Bestimmungen der Bogentemperaturen nicht für dieselben Entladungsbedingungen durchgeführt, wie sie bei den Messungen der kontinuierlichen Strahlung vorgelegen haben, und werden wohl auch nicht in absehbarer Zeit durchgeführt werden können. Doch liegen die Daten in einem Falle so nahe, daß eine Extrapolation ohne großen Fehler vorgenommen werden kann. Für eine Röhre von 2 mm Innendurchmesser und 80 at Druck wurde bei einer Leistung von 425 Watt/cm eine Temperatur von 8160° abs. gemessen²⁾.

Hieraus berechnen wir die Temperatur in der Röhre von 2 mm Innendurchmesser bei 130 at und 500 Watt/cm, für die eine Messung der kontinuierlichen Strahlung vorliegt (siehe Tabelle 1).

Da die gesamte Strahlung

$$S \sim N e^{-\frac{e V_m}{k T}}$$

($V_m = 7,8$ Volt mittlere Anregungsspannung, $N =$ Anzahl der Atome in cm^3) und diese nahezu proportional der aufgenommenen Leistung ist, kann von der Temperatur T_1 bei einer Leistung L_1 und einem Druck p_1 auf die Temperatur T_2 bei einer Leistung L_2 und einem Druck p_2 nach folgender Gleichung geschlossen werden:

$$\frac{p_1 e^{-\frac{e V_m}{k T_1}}}{p_2 e^{-\frac{e V_m}{k T_2}}} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} = \frac{k}{e V_m} \ln \frac{p_2 L_1}{p_1 L_2}. \quad (6)$$

Aus Gleichung (6) erhält man mit den obigen Daten für die Röhre bei 130 at eine Bogentemperatur von 8080°. Sie ist wesentlich höher als die nach

¹⁾ P. Schulz, ZS. f. Phys. **114**, 435, 1939; R. Rompe u. P. Schulz, ebenda **118**, 269, 1941. — ²⁾ P. Schulz, Techn.-wiss. Abh. Osram **5**, im Erscheinen, 1942.

Gleichung (2) zu 7400° berechnete Temperatur. Da $S_k \sim a \frac{eV_k}{kT}$ ist, wird die mit dieser höheren Temperatur sich ergebende Ausstrahlung um den Faktor $e \frac{eV_k}{k} \frac{8080 - 7400}{8080 \cdot 7400} = 3,5$ größer sein, als die von Unsöld berechnete. Damit folgt nach Tabelle 1 ein berechnetes S_v von $10,5 \cdot 10^{-7}$. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $S_v = 17 \cdot 10^{-7}$ ist als recht gut zu bezeichnen. Denn einerseits ist der experimentelle Wert nicht mit sehr großer Genauigkeit festzulegen. Andererseits stellt die Unsöldsche Theorie eine etwas summarische Behandlung der Erscheinungen dar. Überdies ist noch eine weitere Korrektur in der Abschätzung anzubringen. Unsöld legt bei der Berechnung der Ausstrahlung nach Angaben von Elenbaas¹⁾ einen effektiven Bogenradius von $0,18 d$, wo d der Innendurchmesser des Entladungsrohres ist, zugrunde. Dieser Wert dürfte etwas zu klein sein. Messungen der Halbwertsbreite der Ausstrahlung quer zum Bogen haben etwa die doppelte Bogenbreite ergeben²⁾. Dieser Wert ist nicht ohne weiteres auf die hier vorliegende Entladungsröhre zu übertragen, da die Bogenbreite einmal von der Geometrie der Entladung abhängt, zum anderen die Messungen mit einer Sperrschichtzelle als Strahlungsauffänger durchgeführt wurden. Letztere summiert die Halbwertsbreite über die gesamte ausgesandte Strahlung und spricht insbesondere wesentlich auf die von einem sehr niedrigen Anregungsniveau ausgehenden Linien 5461, 4358, 4047 Å an, deren Halbwertsbreite beträchtlich größer sein dürfte als die der kontinuierlichen Strahlung. Doch dürfte die Tatsache bestehen bleiben, daß die effektive Bogenbreite merklich größer ist, als in der Abschätzung von Unsöld angenommen wurde. Dies bedeutet eine weitere Vergrößerung des berechneten Wertes für die kontinuierliche Ausstrahlung, so daß das bei exakter Berücksichtigung der effektiven Bogenbreite sich ergebende S_v wahrscheinlich sogar größer sein wird als das experimentell ermittelte S_v . Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist unter diesen Umständen so gut, wie sie überhaupt nur erwartet werden darf. Man kann deshalb die Unsöldsche Deutung des Kontinuums der Quecksilberhochdruckentladung wohl mit großer Sicherheit als richtig annehmen.

Es bleibt nun noch die Frage zu klären, warum die Messungen der Anregungsspannung des Kontinuums aus der Verteilung der Strahldichte quer zum Bogen zu einer offensichtlich zu kleinen Anregungsspannung geführt haben, oder anders ausgedrückt, warum die kontinuierliche Strahlung

¹⁾ W. Elenbaas, *Physica* 1, 673, 1934. — ²⁾ R. Rompe u. P. Schulz, *ZS.-f. Phys.* 112, 691, 1939.

zum Rande des Bogens hin etwas langsamer abnimmt, als nach der Anregungsspannung zu erwarten wäre. Diese Erscheinung kann auf die Diffusion der Elektronen und Ionen zurückgeführt werden. Wie in einer früheren Untersuchung ¹⁾ gezeigt werden konnte, liefert diese zum Energie-transport aus der Säule einen merklichen Beitrag, wogegen die Strahlungsdiffusion zu vernachlässigen ist. Es dürfte sich also eine geringe Abweichung vom thermischen Gleichgewicht in dem Sinne bemerkbar machen, daß in den Randgebieten des Bogens die Dichte der Elektronen und Ionen, die für die kontinuierliche Ausstrahlung maßgeblich ist, etwas größer ist, als der Bogentemperatur entspricht ²⁾. Die linienhafte Ausstrahlung zeigt demgegenüber wegen der zu vernachlässigenden Strahlungsdiffusion ein solches Verhalten nicht, worauf auch der geringe Einfluß der Reabsorption auf die Verteilung der Strahldichte bei den Linien zurückzuführen ist.

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. 113, 10, 1939. — ²⁾ Eine sehr geringe Abweichung vom thermischen Gleichgewicht wird stets in dem Sinne zu erwarten sein, daß die Elektronentemperatur etwas über den anderen Temperaturen, z. B. der Gastemperatur, liegt, da nur die Elektronen primär Energie aus dem Felde aufnehmen und erst durch Wechselwirkung mit den anderen Partnern an diese weitergeben.

Zur Theorie der Supraleitung.

Von Kanetaka Ariyama in Tokyo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Unter der Berücksichtigung von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen-Bahnmomenten, die Welker in seiner Elektronentheorie der Supraleitung eingeführt hat, und unter der Annahme, daß sie sich sinngemäß ergeben würden, wird die prinzipielle Möglichkeit des Verstehens des Supraleiters in der Bloch-Hartreeschen Annäherung in bezug auf den Magneteffekt geprüft. Qualitative Überlegung zeigt, daß ein solches Verständnis unter Umständen möglich ist.

1. Einleitung.

Unter mehreren neueren Versuchen [1 bis 6] der Elektronentheorie der Supraleitung geben bekanntlich die Theorien von Slater und von Welker am ehesten eine Möglichkeit, die Londonsche phänomenologische Theorie [7] zu begründen. Während nun die Slatersche Theorie [1] in vielen wichtigen Punkten, besonders in dem innigen Zusammenhang mit den erforschten Elektronenzuständen des Kristalls zufriedenstellend ist und vielleicht das Wesen des Supraleiters trifft, bleibt sie durchaus qualitativ und eine weitere Verfeinerung derselben sieht heute leider wenig leicht aus. Ebenso qualitativ und gut wie diese gibt auch die Walkersche Theorie [2] grundsätzliche Züge des Supraleiters wieder. Jedoch ist unter den Walkerschen zwei wesentlichen Neuerungen die eine, nämlich die Verwendung des Modells der quasi-kristallinen Elektronenflüssigkeit nach der heutigen allgemeinen Ansicht als ganz ungewöhnlich zu betrachten und vielleicht nur als ein anderer spezieller Grenzfall des Metalls zu verstehen. Dagegen scheint die andere, nämlich die Einführung der magnetischen Austauschkraft zwischen den Elektronen neben der klassischen magnetischen Wechselwirkung im Prinzip ganz berechtigt zu sein, so daß seine Theorie im ganzen das Wesen des Supraleiters ziemlich gut beschreibt. Es ist zu beachten, daß man bei dieser Theorie die darin verwendeten vereinfachenden Voraussetzungen wohl ohne große Schwierigkeit vervollständigen kann und man sich also Hoffnung zur Verfeinerung machen darf.

In dieser Lage interessiert es natürlich, einmal nachzusehen, ob man überhaupt das Auftreten des supraleitenden Zustandes verstehen kann, wenn man mit Welker die magnetischen Wechselwirkungen ins Bloch-Hartreesche Modell des Metalls einführt. In der vorliegenden Arbeit wird eben dies soweit ausgeführt, wie wir die betreffende Möglichkeit prinzipiell diskutieren können. Wir leiten nämlich die Bedingung für das

Auftreten der Supraleitung nicht durch eine wirkliche Ausrechnung der genannten Wechselwirkungsenergie usw. ab, sondern durch die begriffliche Berücksichtigung derselben, indem wir annehmen, daß sie sich in der Größenordnung ergeben würde, die für alle günstigen Fälle zu erwarten ist. Die so abgeleitete Bedingungsform wird erweisen, ob sie prinzipielle Unmöglichkeiten fordert oder Möglichkeitsraum enthält. Die unserem Zweck entsprechende grobe Berechnung kann man aber nur für einen speziellen Fall durchführen, bei dem ein sich bei der absoluten Temperatur Null befindender Supraleiter in einem äußeren Magnetfeld befindet. Eine qualitative Diskussion der erhaltenen Bedingung wird zeigen, daß wir unsere Frage unter den gemachten Annahmen bejahen können.

2. Bloch-Hartreesche Energie unter Berücksichtigung von magnetischen Wechselwirkungen.

Obwohl man mit dem Bloch-Hartreeschen Modell und dem Wigner-Seitz-Slaterschen Verfahren bekanntlich viele verschiedene Metalle bearbeitet hat, liegt leider kaum etwas für supraleitende Metalle vor. Jedoch kann man für Zn und Ta näherungsweise einiges sagen, da die Struktur der Energiebänder dieser Metalle annähernd durch die der benachbarten, eben bearbeiteten Metalle Cu [8] und W [9] gegeben wird. Wie aus verschiedenen Gründen [10–12] anzunehmen ist, sieht man dann das Energieband für Valenzelektronen bei Zn als überlappende $4s-4p$ -Bänder und das bei Ta als solche $5d-6s-6p$ -Bänder an. Trotzdem es unsicherer ist, scheint dieser Umstand auch bei Cd, Hg und Al ähnlich zu sein [10 und 12]. Hieraus dürfte man wohl annehmen können, daß das Energieband für Valenzelektronen der supraleitenden Metalle, insofern man in Bloch-Hartreescher Annäherung bleibt, auch quasi-kontinuierlich ist und die Zustandsdichte $N(E)$ pro Energieintervall als Funktion der Energie E kontinuierlich ist.

Ein supraleitender Zustand heißt nach der heutigen Ansicht bekanntlich der Zustand, in dem vollständiger Diamagnetismus herrscht, welcher letzteren wir ferner mit Welker als den Zustand annehmen wollen, in welchem die Gleichberechtigung von Parallel- und Antiparalleleinstellung der Elektronen-Bahnmomente trotz des Magnetfeldes infolge der magnetischen Austauschkraft besteht. Über diese magnetische Wechselwirkung für den Fall des Bloch-Hartreeschen Modells nehmen wir folgendes an:

I. Die klassische magnetische Wechselwirkung führt, wie es bei den Strömen der Fall ist, zu Anziehung zwischen parallelen Elektronen-Bahnmomenten und zu Abstoßung zwischen antiparallelen, unabhängig von den

Spinen. Mit \bar{C} bezeichnen wir die dieser Kraft entsprechende mittlere Energie zwischen zwei Bahnmomenten in der Volumeneinheit, wobei wir annehmen, daß \bar{C} endlich sei.

II. Die magnetische Austauschkraft zwischen Elektronen mit parallelem Spin führt zu der Kraft mit entgegengesetztem Vorzeichen wie die klassische Kraft. Mit \bar{A} bezeichnen wir die dieser Kraft entsprechende mittlere Energie und nehmen an, daß \bar{A} endlich sei. Die möglicherweise verschiedenen Reichweiten der zwei Kräfte berücksichtigen wir später durch die Koeffizienten z_a bzw. z_c für \bar{A} bzw. \bar{C} (siehe [6]).

Um nun nachzusehen, unter was für einer Bedingung in einem Metall, das sich bei der absoluten Temperatur Null in einem äußeren Magnetfeld H befindet, die genannte Gleichberechtigung der Bahnmomente auftreten kann, berechnen wir die Gesamtenergie des Metalls in der Bloch-Hartreeschen Annäherung mit den magnetischen Wechselwirkungen. Dazu müssen wir eigentlich eine Störungsrechnung wegen des Magnetfeldes und der magnetischen Wechselwirkungen durchführen, oder wenigstens in der Art arbeiten, wie Peierls den Diamagnetismus des Metalls behandelt hat [18]. Da aber dies sehr kompliziert wird, ziehen wir hier einen einfachen anderen Weg vor. Wir nehmen nämlich an, daß der Effekt des Magnetfeldes H durch eine Energieänderung

$$\Delta E = \mp H \mu_m(E, H) \quad (1)$$

jedes Zustandes mit der Bloch-Hartreeschen Energie E berücksichtigt wird, wobei $\mu = |e\hbar/m_0c|$ das Bohrsche Magneton und $\mu_m(E, H)$ das magnetische Bahnmoment eines Elektrons im Zustande E bedeutet. Wir nehmen ferner an, daß die magnetischen Wechselwirkungen durch einfache Hinzufügung der mittleren Wechselwirkungsenergie mal Anzahl der Bahnmoment-Paare an die Gesamtenergie berücksichtigt werden. Daß dieses Verfahren bei unserem Fall in grober Annäherung wohl erlaubt sein wird, kommt daher, daß das erste beim freien Elektronengas¹⁾ und das andere immer für kleine Wechselwirkungen²⁾ gilt. Da man weiß, was für eine Funktion $m(E, H)$ im allgemeinen sein muß, läßt sie sich mit Hilfe einer geraden Funktion $m_g(E, H)$ von H im allgemeinen in der Form

$$m(E, H) = m_0(E) + m_1(E, H) = \pm |m_E + m_g(E, H)| \quad (2)$$

schreiben, wo $m \equiv m_E$ als die magnetische Quantenzahl und $\pm \mu |m|$ als das magnetische Bahnmoment bei Abwesenheit des Feldes gedeutet

¹⁾ l. c. [2]. Die übliche Beschreibung des Landau-Diamagnetismus spricht auch von demselben Verhalten, obwohl sie scheinbar anders angegeben ist. —

²⁾ Vgl. z. B. l. c. [10], S. 329.

werden. Offenbar muß die Energie $E(m)$ als Funktion von m eine gerade Funktion sein.

Mit Hilfe von m können wir dann sämtliche Energieniveaus in der betreffenden Bande in zwei Teilbänder auflösen, indem wir die Zustände mit $+|m|$ zum $(+)$ -Band und die Zustände mit $-|m|$ zum $(-)$ -Band vereinigen. Die Zustandsdichten $N_+(E)$ bzw. $N_-(E)$ jedes Teilbandes bei Abwesenheit des Feldes sind dabei genau die Hälften der Gesamtdichte $N(E)$ des ganzen Bandes: $N_+(E) = N_-(E) = N(E)/2$. Wenn wir weiter die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit in jedem Bande mit N_+ bzw. N_- und die Gesamtanzahl mit N bezeichnen, so ist

$$N_+ + N_- = N. \quad (3)$$

Offenbar ist ein Zustand mit der Energie E entartet in bezug auf m und den Spin. Im Grundzustand ($T = 0$, $H = 0$) des Metalls sitzen $N_+ = N_- = N/2$ Elektronen in allen tiefsten Niveaus des (\pm) -Bandes. Aber im Falle $T = 0$, $H \neq 0$ wird sich die Elektronenverteilung ändern, wobei wir annehmen dürfen, daß, da wir sowieso mit einer großen Suszeptibilität zu tun haben, die Elektronenspinne keine andere Rolle als die spielen, daß sie \bar{A} verursachen, und wegen des Pauli-Verbots das Gewicht 2 an einen Bahnzustand geben. Dann wird bei der neuen Verteilung genau dieselbe Anzahl von Elektronen mit positivem Spin wie mit negativem Spin von einem Band nach dem anderen übergehen¹⁾. Die neue Verteilung ist in Fig. 1 schematisch aufgezeichnet. Wenn wir schreiben

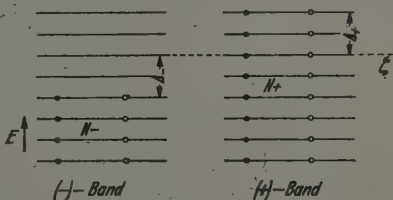


Fig. 1.

$$\left. \begin{aligned} N_+ &= \frac{N}{2} + \frac{p}{2}, & N_- &= \frac{N}{2} - \frac{p}{2}, \\ N_+ - N_- &= p, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

¹⁾ Da H eine Energieerniedrigung $-H\mu|m(E, H)|$ jedes Niveaus des $(+)$ -Bandes und eine Energieerhöhung $+H\mu|m(E, H)|$ jedes Niveaus des $(-)$ -Bandes bewirkt, werden in der neuen Verteilung die Elektronen im $(+)$ -Band die Niveaus bis zu $\zeta + \Delta_+$ und im $(-)$ -Band bis zu $\zeta - \Delta_-$ besetzen, wobei ζ die Fermi-Abfallstelle der Energie bei $T = 0$, $H = 0$ bedeutet (vgl. Fig. 1). Bis zu $\zeta - \Delta_-$ hat das $(-)$ -Band aber im allgemeinen nicht so viele Niveaus, daß darin $N_- = N/2$ Elektronen sitzen können; daher muß eine gewisse Anzahl p der Elektronen vom $(-)$ -Band nach dem $(+)$ -Band übergehen (vgl. [4]).

bedeutet p die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, die infolge des Feldes vom $(-)$ -Band nach dem $(+)$ -Band übergegangen sind, nämlich die das Bahnmoment umgekehrt haben.

Die Gesamtenergie W des Zustandes ($T = 0, H \neq 0$) in der Bloch-Hartreeschen Annäherung mit unserer Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkungen läßt sich dann leicht folgendermaßen schreiben:

$$W = 2 \int_{\zeta-d-}^{\zeta+d+} \{E - H\mu |m(E, H)|\} N_+(E) dE + \\ + 2 \int \{E + H\mu |m(E, H)|\} N_-(E) dE + \\ + \frac{1}{4} (p^2 - 2N) (\bar{A} - 2\bar{C}). \quad (5)$$

Der Faktor $(p^2 - 2N)/4$ des dritten Gliedes in (5) rührt daher, daß die Anzahl der Elektronenpaare mit parallelen Spinen, die parallele bzw. antiparallele Bahnmomente haben, $\{(N_+^2 + N_-^2) - 2(N_+ + N_-)\}/4$ bzw. $N_+N_-/2$ beträgt (vgl. Fig. 1) und daher der Beitrag von \bar{A} zu W durch $\{(N_+ - N_-)^2 - 2(N_+ + N_-)\} \bar{A}/4$ gegeben wird, was wegen (3) und (4) in $(p^2 - 2N) \bar{A}/4$ übergeht, ferner daher, daß bei \bar{C} die Anzahl der Paare, die in Frage kommen, doppelt so groß wie oben ist, und das Vorzeichen der Wirkung entgegengesetzt wie bei \bar{A} ist. Wenn wir nun unter z_a und z_c die Anzahl der Elektronen verstehen, die in der Wirkungssphäre der zwei magnetischen Wechselwirkungen um ein Elektron herum im Mittel liegen, also eine für das Volumen der Wirkungssphäre maßgebende Größe, und ferner unter A und C die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Bahnmomenten in jeder Wirkungssphäre verstehen, haben wir

$$\bar{A} = \frac{z_a}{N} A, \quad \bar{C} = \frac{z_c}{N} C. \quad (6)$$

Ferner bezeichnen wir mit ν die vom untersten ab gezählte Nummer der Energieniveaus in einem (\pm) -Bande. Dann geht (5) in

$$W = 2 \int_{\frac{N}{4} + \frac{p}{4}}^{\frac{N}{4} + \frac{p}{4}} \{E(\nu) - H\mu |m(\nu, H)|\} d\nu + 2 \int_{\frac{N}{4} - \frac{p}{4}}^{\frac{N}{4} - \frac{p}{4}} \{E(\nu) + H\mu |m(\nu, H)|\} d\nu + \\ + \frac{p^2 - 2N}{4N} (z_a A - 2z_c C) \quad (7)$$

über. Hieraus erhalten wir leicht in der Näherung bis zu p^2

$$W = W_0 + \alpha p^2 - \beta p \quad (8)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= 4 \int_0^{N/4} E(\nu) d\nu - \frac{1}{2} (z_a A - 2 z_c C), \\ \alpha &= \frac{1}{8} \left(\frac{dE}{d\nu} \right)_{\nu=N/4} + \frac{1}{4N} (z_a A - 2 z_c C) = \frac{1}{2N} \left\{ \frac{z}{2n(\zeta)} + \frac{1}{2} (z_a A - 2 z_c C) \right\}, \\ \beta &= H\mu \left| m \left(\frac{N}{4}, H \right) \right| = H\mu |m(\zeta, H)| = H\mu |m_z + m_g(\zeta, H)|, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wobei z die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom, $n(E)$ die Zustandsdichte pro Atom bedeutet und

$$\frac{1}{4} \left(\frac{dE}{d\nu} \right)_{\nu=N/4} = \frac{1}{2N(\zeta)} = \frac{1}{N} \frac{z}{2n(\zeta)}.$$

Die Gesamtenergie (8) wird minimal für $p = \beta/2\alpha$, wenn $\alpha > 0$ ist. In diesem Falle, vorbehalten Näheres über $|m(\zeta, H)|$, wird $W_m = W_0 - (\beta^2/4\alpha)$ im allgemeinen zunehmen mit abnehmendem H , wir werden also Paramagnetismus erhalten, mit einer Suszeptibilität

$$\chi_{para} = -\frac{1}{H} \frac{\partial W_m}{\partial H} = N\mu^2 |m(\zeta, H)| \frac{|m(\zeta, H)| + H \frac{d|m(\zeta, H)|}{dH}}{\frac{z}{2n(\zeta)} + \frac{1}{2} (z_a A - 2 z_c C)}. \quad (10)$$

Dieses formal abgeleitete χ_{para} wird im allgemeinen den sogenannten Larmor-Diamagnetismus aufheben, so daß das Metall sich im nicht supra-leitenden Zustande befindet.

3. Bedingung für das Auftreten der Supraleitung.

Nun sehen wir leicht die Bedingung für das Auftreten der Supraleitung, nämlich für den vollständigen Diamagnetismus, dessen Suszeptibilität

$$\chi_L \approx 10^8 \text{ CGS} \approx 10^{20} \mu/\text{Gauß} \equiv L$$

beträgt. Physikalisch äußert sich diese Bedingung offenbar in $\chi_{para} \ll \chi_L$:

$$\begin{aligned} N\mu^2 m(\zeta, H) \left\{ m(\zeta, H) + H \frac{dm(\zeta, H)}{dH} \right\} \\ \ll \left\{ \frac{z}{2n(\zeta)} + \frac{1}{2} (z_a A - 2 z_c C) \right\} L. \end{aligned} \quad (11)$$

Um diese Ungleichung zu verstehen, überlegen wir folgendermaßen: Bei Zn und Ta ist erstens [14 und 9]

$$\frac{1}{2n(\zeta)} \approx 1,3 - 3,3 \text{ e-Volt} = 2,3 - 5,7 \cdot 10^8 \mu\text{-Gauß}; \quad (12)$$

zweitens setzen wir mit Welker an [2 und 15]

$$A \approx k T_c = 0,79 - 4,38 \text{ k-Grad} = 0,69 - 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ e-Volt}, \quad (18)$$

wobei T_c die Sprungtemperatur bedeutet. C wird auch in dieser Größenordnung sein. Um ferner das Innere der geschweiften Klammer der rechten Seite von (11) zu verstehen, wird man etwa

$$z_a \approx z_c \approx 10^4 \quad (14)$$

annehmen müssen. Dagegen wissen wir von der linken Seite von (11) sehr wenig. Beim freien Elektronengas scheint m_c bei der absoluten Temperatur Null nach Peierls [13] nicht sehr groß zu sein, dagegen nach Welker [2] hat es die Größenordnung 10^3 , wobei also $\chi_{para} - \chi_L$ ist. In unserem Falle der Bloch-Hartreeschen Annäherung ist es denkbar, daß wir

$$\left. \begin{aligned} |m(\zeta, H)| &\approx 10^2 - 10^3, \\ 0 < m(\zeta, H) \frac{dm(\zeta, H)}{dH} &\approx 10^2 - 10^3 \text{ Gauß}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

für beschränkte H haben können. Denn unter den Annahmen (14) und (15) kann (11) wohl eine verständliche Bedingung sein; es wird nämlich für

$$H < H_c \approx 10^2 - 10^3 \text{ Gauß},$$

wo H_c den Schwellwert des Magnetfeldes bedeutet, der Bedingung (11) genügt¹⁾ und das Metall ist supraleitend, aber für $H \geq H_c$ wird es nun normal leitend entsprechend der Erfahrung. Ferner wird bei Zn und Ta wegen des großen Wertes von (12) und (13) das Genügen von (11) erleichtert; dagegen bei Cu und W wird das wegen des verschwindenden A etwas erschwert sein. Die Kleinheit der Zustandsdichte erleichtert, wie bei Zn und Hg zu merken ist [12], das Genügen, aber sie allein wird nicht entscheiden, wie es bei Ta und Hf der Fall sein wird.

Die Annahme (14) heißt, daß die Wirkungssphäre der magnetischen Wechselwirkung einen Radius von der Größenordnung 10^{-6} cm hat, d. h. die Reichweite dieser Kraft im Mittel etwa 100 Atomabstände beträgt; dies scheint ganz plausibel zu sein, wenn man beachtet, daß unter A usw. eine über alle Bahnmomente-Paare zwischen zwei sich in verschiedenen Zuständen befindenden Elektronen gemittelte Größe bedeutet. Über die Annahme (15) können wir aber leider nichts sagen, als daß sie nicht unwahrscheinlich aussieht im Hinblick auf das magnetische Verhalten bei tiefsten Temperaturen [13].

In dieser Weise wird das Verstehen der Supraleitung in der Bloch-Hartreeschen Annäherung unter Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkungen im Prinzip möglich sein, vorbehalten die Annahmen

¹⁾ Dies ist in dem Falle, wo $|m_c(E, H)|$ mit zunehmendem H zunimmt.

über die Wirkungsart der genannten Wechselwirkungen I., II. mit (14) und über die Energieänderung (1) mit (15), welche Annahmen nun durch eine genaue Berechnung zu begründen und zu untersuchen wären. Durch eine solche Berechnung könnte es sich jedoch natürlich auch ergeben, daß die Struktur der Energiebänder ziemlich geändert wird, etwa innerhalb des oben gedachten quasi-kontinuierlichen Bandes stellenweise Diskontinuität usw. herstellend, welches Verhalten wir oben offensichtlich außer acht gelassen haben.

Zum Schluß sei es gestattet, Herrn Dr. Y. Nishina für das stete Interesse an der vorliegenden Arbeit meinen ganz besonderen Dank auszusprechen.

Literatur.

- 1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 195, 1937; **52**, 214, 1937. — 2] H. Welker, Sitzungsber. Bayer. Akad. **14**, 115, 1938; Phys. ZS. **39**, 606, 1938; ZS. f. Phys. **114**, 525, 1939. — 3] A. Papapetrou, ebenda **111**, 318, 1938. — 4] Z. Mikura, Proc. of Phys.-Math. Soc. of Japan **22**, 721, 1940. — 5] K. M. Koch, ZS. f. Phys. **116**, 586, 1940. — 6] J. Bardeen, Phys. Rev. **59**, 928, 1941 (Abstrakt). — 7] Vgl. z. B. F. London, Nature **140**, 793, 834, 1937. — 8] H. Krutter, Phys. Rev. **48**, 664, 1935. — 9] M. F. Manning and M. I. Chodorow, ebenda **56**, 787, 1939. — 10] Vgl. z. B. F. Seitz, The Modern Theory of Solids, S. 410, 1940. — 11] M. F. Manning u. H. M. Krutter, Phys. Rev. **51**, 761, 1937. — 12] K. Ariyama, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **34**, 344, 1938. — 13] R. Peierls, ZS. f. Phys. **80**, 763, 1933; **81**, 186, 1933. — 14] J. C. Slater, Phys. Rev. **49**, 537, 1936. — 15] D. Shoenberg, Superconductivity, 1938.

Molekülspektren des D₂-Wasserstoffs im ultravioletten Gebiet und Isotopeneffekt des D₂-Normalzustandes ¹⁾.

Von Yoshio Fujioka in Tokio.

(Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Die Schwingungs- und Rotationsanalyse des ultravioletten Spektrums vom schweren Wasserstoffmolekül wird durch die Ausmessung von 32 neuen Banden vervollständigt, wodurch eine genaue Berechnung der Molekülkonstanten des Normalzustandes $A(1s1'\Sigma)$ möglich wird.

Die Molekülspektren des D₂-Wasserstoffs im ultravioletten Gebiet sind schon von Jeppesen ²⁾ ausführlich untersucht worden. Er hat einen 3 m-Konkavgitterspektrograph mit streifendem Einfall benutzt und die Banden unter 1400 Å analysiert.

Wir haben kürzlich einen Vakuumspektrographen mit 3 m-Konkavgitter und streifendem Einfall konstruiert. Die Strichzahl unseres Gitters beträgt 14400 pro inch, somit die Hälfte desjenigen von Jeppesen. Unser Apparat läßt jedoch Aufnahmen bis 1800 Å zu. Mit diesem Spektrographen haben wir nun die Bandenspektren des schweren Wasserstoffmoleküls D₂ photographiert und die $2p\sigma'\Sigma \rightarrow 1s\sigma'\Sigma$ ($B \rightarrow A$)-Banden analysiert. Außer den von Jeppesen bereits beobachteten Schwingungskombinationen fanden wir die folgenden neuen Kombinationen. Die Indizes bedeuten die Schwingungsquantenzahlen, die Zahlen in Klammern die Wellenlängen in cm⁻¹ der R₀-Linien:

$B_0 - A_{10}$ (65923,6),	$B_1 - A_{10}$ (66865,1),
$B_1 - A_{11}$ (65081,6),	$B_2 - A_3$ (83889,5),
$B_2 - A_8$ (71815,5),	$B_2 - A_{10}$ (67787,8),
$B_2 - A_{11}$ (65951,5),	$B_2 - A_{12}$ (64236,8),
$B_2 - A_{13}$ (62650,5),	$B_3 - A_8$ (72721,9),
$B_3 - A_{10}$ (68689,5),	$B_3 - A_{11}$ (R_0 fehlt; $R_3 = 66792,8$),
$B_3 - A_{12}$ (65143,0),	$B_3 - A_{13}$ (63555,7),
$B_4 - A_4$ (83088,6),	$B_4 - A_{10}$ (69575,7),
$B_4 - A_{11}$ (67742,4),	$B_4 - A_{12}$ (66027,8),
$B_4 - A_{13}$ (64442,8),	$B_5 - A_5$ (81881,3),
$B_5 - A_{10}$ (70448,7),	$B_5 - A_{11}$ (68612,9),
$B_6 - A_{10}$ ($R_3 = 71215,0$),	$B_6 - A_{11}$ ($R_1 = 69459,8$),

¹⁾ Eine ausführlichere Mitteilung wird in Scient. Pap. I. P. C. R. erscheinen.
 — ²⁾ C. R. Jeppesen, Phys. Rev. 49, 797, 1936.

$$\begin{aligned}
 B_6 - A_{12} & (67749,8), & B_6 - A_{13} & (66164,8), \\
 B_7 - A_{11} & (R_2 = 70267,9), & B_8 - A_5 & (83889,5), \\
 B_8 - A_{10} & (72954,6), & B_8 - A_{12} & (69378,8), \\
 B_9 - A_5 & (84694,4), & B_{10} - A_5 & (85482,1).
 \end{aligned}$$

Aus allen analysierten Linien berechneten wir die Konstanten des Normalzustandes $A(1s\sigma'\Sigma)$. Da man die Konstanten des $B(2p\sigma'\Sigma)$ -Zustandes aus sichtbaren Banden genauer berechnen kann, haben wir uns mit diesen nicht befaßt. In Tabelle 1 bringen wir die Durchschnittswerte $\Delta_2 F$. Alle Zustände mit $v > 9$ wurden von uns erstmalig beobachtet.

Tabelle 1. $\Delta_2 F$ des $1s\sigma'\Sigma$.

K	v					
	3	4	5	6	7	8
1	159,55	154,94	148,78	142,06	135,23	130,78
2	265,60	256,40	247,40	236,40	227,77	216,02
3	371,87	358,30	343,88	330,53	316,18	302,42
4	475,55	456,97	440,05	419,76	403,30	384,57
5	575,80	553,93	532,90	510,25	488,15	466,62

K	v				
	9	10	11	12	13
1	124,04	116,64	110,60	104,05	97,66
2	207,27	196,55	185,46	173,20	160,50
3	287,03	272,95	257,30	242,32	225,76
4	366,42	348,90	329,32	309,05	288,10
5	443,72				347,30

Aus diesen Werten berechneten wir die Rotations- und Schwingungskonstanten, von denen wir in Tabelle 2 die Werte B_v und $\Delta G(v + \frac{1}{2})$ bringen.

Tabelle 2. B_v und $\Delta G(v + \frac{1}{2})$.

v	3	4	5	6	7	8
B_v	26,841	25,851	24,862	23,852	22,846	21,835
$\Delta G(v + \frac{1}{2})$	2643,9	2530,0	2415,5	2301,0	2186,0	2072,4

v	9	10	11	12	13
B_v	20,800	19,781	18,682	17,556	16,383
$\Delta G(v + \frac{1}{2})$	1955,6	1836,5	1716,5	1586,8	

Um hieraus die Molekülkonstanten berechnen zu können, muß man diese Werte noch durch diejenigen der niedrigeren Schwingungsquantenzahlen ergänzen. Dafür haben wir die mit dem Raman-Effekt gewonnenen Werte benutzt.

Tabelle 3 bringt die Resultate, und zwar in der ersten Spalte unsere Werte, in der zweiten diejenigen von Jeppesen¹⁾. Die dritte und vierte Spalte zeigt die Verhältnisse für die entstandenen H_2 -Konstanten, die wir nach derselben Methode wie in dieser Arbeit berechneten. In der letzten Spalte sind Potenzen des reduzierten Massenverhältnisses ρ^n ($n = 1, 2, 3, 4$) angegeben.

Tabelle 3.

	Werte des D_2		Verhältnisse $D_2 : H_2$		ρ^n
	Unsere	Jeppesens	Unsere	Jeppesens	
B_e	30,4214	30,429	0,500 23	0,499 89	$\rho^2 = 0,500 38$
D_e	-0,011 584	-0,011 586	0,251 2	0,249 0	$\rho^4 = 0,250 4$
F_e	$6,27 \cdot 10^{-6}$	$6,22 \cdot 10^{-6}$	0,126	0,120	$\rho^6 = 0,125$
α_e	1,035 2	1,049 2	0,354 8	0,342 0	$\rho^3 = 0,354 0$
β_e	0,000 118				
m_e	3116,6	3118,8	0,707 46	0,707 77	$\rho = 0,707 37$
$2x_e w_e$	128,03	128,3			

Zum Schluß möchte ich Herrn Kanematsu für seine Hilfe an dieser Arbeit herzlich danken.

Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Res., Hongo.

¹⁾ C. R. Jeppesen, l. c. — ²⁾ Erscheinend in Scient. Pap. I. P. C. R.

Über die Winkelabhängigkeit der zwei γ -Quanten, die von einem Atomkern kaskadenweise ausgestrahlt werden.

Von Seishi Kikuchi, Yuzuru Watase und Junkichi Itoh.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Mittels einer Zählrohranordnung wurde untersucht, ob zwischen zwei γ -Quanten, welche von demselben angeregten Atomkern nacheinander emittiert werden, Richtungsbeziehungen in der Emission bestehen. Im Falle von ^{38}Cl konnte eine Richtungsabhängigkeit festgestellt werden, im Falle von ^{24}Na aber nicht.

Kürzlich hat Hamilton¹⁾ theoretisch gezeigt, daß die Ausstrahlungsrichtungen zweier γ -Quanten, die von einem angeregten Atomkern nacheinander kaskadenweise ausgestrahlt werden, nicht voneinander unabhängig sind. Es sei $W(\Theta)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die zwei γ -Quanten unter dem Winkel Θ nacheinander ausgestrahlt werden; dann wird sie durch $1 + A \cos^2 \Theta + B \cos^4 \Theta + \dots$ gegeben. Der Wert von A und B hängt sowohl von dem Spin als auch von der Übergangseigenschaft (Dipol- oder Quadrupolübergang) der betreffenden Zustände ab. Die numerischen Werte von A und B für verschiedene Fälle sind von Hamilton ausgerechnet.

Wenn man diesen Effekt empirisch feststellen kann, so liefert er sehr nützliche Daten für die Bestimmung des Kernniveauschemas in Verbindung mit den übrigen β - und γ -Strahlendaten. Wir haben darum versucht, die Winkelabhängigkeit der zwei γ -Quanten im Falle von ^{24}Na und ^{38}Cl nachzuprüfen, indem wir $W(\pi)$ und $W(\pi/2)$ mit Koinzidenzen zwischen zwei Geiger-Müller-Zählrohren ausmaßen.

Die experimentelle Anordnung ist in der Fig. 1 gezeichnet. S ist eine γ -Strahlenquelle, die mit einer Messingschicht von 3 mm Stärke bedeckt ist. C und D sind die gleichgebauten Geiger-Müller-Zählrohre aus Messing. Der innere Durchmesser, die effektive Länge bzw. die Wandstärke der Rohre sind 1,6, 2,5 bzw. 0,3 cm. Das Rohr C kann um S gedreht werden,

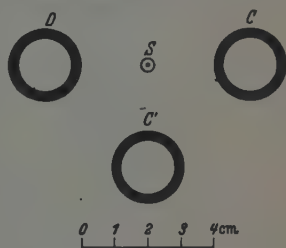


Fig. 1.

¹⁾ Phys. Rev. 58, 122, 1940.

so daß es in die Stellung C' gebracht werden kann. Die Entfernung der Strahlenquelle von der Achse des Rohres war 3,1 cm.

^{24}Na und ^{38}Cl wurden mit dem Osaka-Cyclotron hergestellt, indem wir gewöhnliches Na und Cl mit Deuteronen von 5 meV bombardierten. Wenn die zwei γ -Quanten, die kaskadenweise von einem angeregten Kern ausgestrahlt werden, richtungsunabhängig sind [$W(\theta) = \text{const}$], so muß die Frequenz des gleichzeitigen Durchschlags in beiden Stellungen, CD und $C'D$, gleich sein. Wenn sie aber nicht gleich sind, so kann man daraus schließen, daß $W(\theta)$ nicht konstant ist und die zwei kaskadenweise ausgestrahlten γ -Quanten winkelabhängig sind.

Die gleichzeitigen Ausschläge wurden in der Schaltung nach Gautier ¹⁾ mit einem Auflösungsvermögen von etwa $9 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ gemessen. Die Ausschläge des einzelnen Rohres wurden auch mit einem Schaltungssystem von dem Untersetzungsverhältnis 64:1 gezählt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	^{38}Cl	^{24}Na
$\frac{\text{Gleichzeitige Ausschläge } (C \cdot D)}{\text{Einzelne Ausschläge von } (D)} \times 10^3$	$0,271 \pm 0,013$	$0,368 \pm 0,015$
$\frac{\text{Gleichzeitige Ausschläge } (C' \cdot D)}{\text{Einzelne Ausschläge von } (D)} \times 10^3$	$0,318 \pm 0,013$	$0,350 \pm 0,015$
$\frac{W(\pi) - W\left(\frac{\pi}{2}\right)}{W\left(\frac{\pi}{2}\right)}$	$-0,15 \pm 0,06$	$+0,04 \pm 0,06$

Um den Fehler, der von den Zähleranordnungen herrührt, möglichst klein zu machen, wurden die beiden Stellungen C und C' während der Messung sehr oft gewechselt. Der in Tabelle 1 angegebene Fehler ist aus der Gesamtzahl der gemessenen Ausschläge berechnet.

Man sieht, daß eine Winkelabhängigkeit im Falle von ^{38}Cl deutlich existiert, während sie im Falle von ^{24}Na nicht beobachtet wird. Aus unserer Analyse an β - und γ -Strahlen von ^{24}Na und ^{38}Cl ²⁾ ist zu schließen, daß die zwei γ -Quanten, die nacheinander von angeregtem ^{38}A und ^{24}Mg ausgestrahlt werden, hauptsächlich zu Dipol-Dipol- oder Dipol-Quadrupol-Übergängen

¹⁾ Phys. Rev. 59, 112, 1941. — ²⁾ Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (bald erscheinend).

gehören. Nach Hamilton kann man dann setzen $W(\Theta) = 1 + A \cos^2 \Theta$ ($B = 0$). Um den Wert von A aus unserem obigen Resultat zu bekommen, muß man noch darauf Rücksicht nehmen, daß der Winkel, unter dem das Rohr von der γ -Quelle erscheint, endlich ist. Die Korrektur hierfür betrug etwa 17%. Man bekommt für A im Falle von ^{38}Cl den Wert 0,18. Dieser Wert steht wenigstens größenordnungsmäßig im Einklang mit dem Resultat von Hamilton. Es ist selbstverständlich nicht möglich, aus diesem Resultat allein eine eindeutige Zuordnung des Niveauschemas zu finden. Wir fanden jedoch das obige Resultat in Kombination mit den übrigen β - und γ -Strahldaten als sehr nützlich bei der Bestimmung des Niveauschemas von ^{38}A und ^{24}Mg . Nähere Diskussionen über diese Probleme werden an anderem Ort gegeben ²⁾.

Osaka (Japan), Physikal. Inst., Kaiserl. Universität, 1. Juli 1941.

Über die innermolekulare Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

Von San-ichiro Mizushima und Yonezo Morino.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Mit Hilfe von Dipolmessungen und Raman-Effekt-Untersuchungen wird am Beispiel der Dihalogenäthane gezeigt, daß im festen Zustand nur eine bestimmte Konfiguration, die Translage, in Frage kommt (völlig behinderte Rotation). In flüssigem und gasförmigem Zustand besteht ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen 2 Lagen mit verschiedenem Azimut (Rotationsisomerie). In Übereinstimmung mit diesem Befund wurde bei Neohexan nur eine Molekülform gefunden.

Ziel der Arbeit und Schluß. Zur Erklärung der Isomeriefälle hat die klassische Stereochemie die Vorstellung entwickelt, daß Molekülteile, die durch eine doppelte C=C-Bindung miteinander verknüpft sind, gegeneinander um die Achse dieser Bindung nicht verdrehbar sein sollen, während für die Bewegung um die Achse der einfachen C—C-Bindung „freie Drehbarkeit“ postuliert wird. Die hinsichtlich der Doppelbindung gemachte Aussage ist eindeutig; dagegen läßt das chemische Material in bezug auf die „freie Drehbarkeit“ um die C—C-Achse noch drei Möglichkeiten offen, zwischen denen mit Hilfe chemischer Methoden noch nicht entschieden ist; nämlich, daß

1. indifferente Rotation der beiden Molekülhälften stattfindet, oder daß
2. nur eine bestimmte Konfiguration in Frage kommt (völlig behinderte Rotation), oder daß
3. ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht besteht zwischen mehreren Konfigurationen mit verschiedenem Azimut (Rotationsisomerie).

Seit 1932 haben wir das Problem auf Grund physikalischer Messungen (Dipolmoment und Raman-Effekt) angegriffen und den Schluß gezogen, daß für viele Moleküle bei tiefen und mittleren Temperaturen

im festen Zustand die obige Auffassung 2, und

im flüssigen oder gasförmigen Zustand die obige Auffassung 3 zutreffend ist. Im folgenden sollen die Meßergebnisse mitgeteilt und diskutiert werden.

¹⁾ S. Mizushima, Y. Morino u. K. Higasi, Proc. Imp. Acad. (Tokyo) 8, 472, 1932; Phys. ZS. 35, 905, 1934. — ²⁾ Über die Meßergebnisse anderer Autoren siehe z. B. „Dielektrische Polarisierung“ von Fuchs und Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/1 B, 1935.

Dipolmoment. Unter den vielen von uns gemessenen Substanzen wollen wir hier nur Dihalogenäthane ($\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ usw.) erwähnen, mit denen wir die wesentlichen Züge unserer Momentmessungen erklären können. Unsere Meßergebnisse^{1) 2)}, daß die im Gaszustand und in Lösungen gefundenen Momentwerte sich stark mit der Temperatur ändern, können mit der Auffassung der indifferenten Rotation oder der völlig behinderten Rotation nicht erklärt werden. Doch schließen sie sich nicht direkt der Auffassung von der Koexistenz mehrerer diskreter Rotationsisomere an, da die Temperaturabhängigkeit des Momentes uns nur von der Änderung der durchschnittlichen Lage in bezug auf die Verdrehung um die

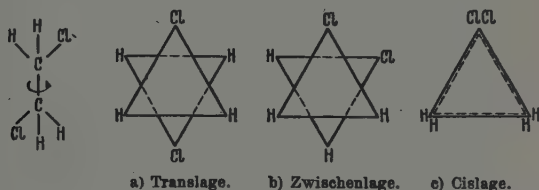


Fig. 1. Die Raumstruktur von $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und ihre Projektion auf die Ebene senkrecht zur C—C-Achse.

C—C-Achse und von der stabilsten Lage (bei Dihalogenäthan die Translage von Fig. 1a) Kunde gibt. Aus diesem Grunde wollen wir für die die Rotation behindernde Energie zuerst den einfachen Ansatz

$$-U = \beta (1 - \cos \varphi) \quad (1)$$

machen, wobei φ der Verdrillungswinkel aus der stabilsten Translage ist und β eine Konstante, deren Größenordnung mit derjenigen der Wärmebewegungsenergie vergleichbar sein soll. Dann ist das Quadrat des mittleren Momentes m

$$m^2 = 4\mu^2 \sin^2 \theta \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \sin^2 \frac{\varphi}{2} d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} d\varphi} = 2\mu^2 \sin^2 \theta \left[1 + \frac{iJ_1\left(i\frac{\beta}{kT}\right)}{J_0\left(i\frac{\beta}{kT}\right)} \right], \quad (2)$$

wobei μ ($1,85 \cdot 10^{-18}$ elst. Einh.) das Dipolmoment der CH_2Cl -Gruppe und θ (70°) den Winkel zwischen μ und der C—C-Achse bedeutet. Mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten von β kann man die Momentwerte berechnen,

¹⁾ Neu gemessen (die näheren Angaben erscheinen demnächst).

die mit den gemessenen gut übereinstimmen. Die Änderung des β -Wertes zeigt unmittelbar, daß die Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der

Tabelle 1.

Zustand	$\beta \times 10^{14}$
Gaszustand ¹⁾	10,93
Heptanlösung	7,83
Ätherlösung.....	6,65

Translage in der Reihenfolge Gaszustand, Heptanlösung, Ätherlösung wächst.

Als Ursache dieser Behinderungsenergie läßt sich elektrostatische Wirkung, Resonanzabstoßung und van der Waalssche Kraft zwischen

den beiden drehbaren Gruppen denken. Wäre die elektrostatische Energie allein von Bedeutung, dann würde man bei $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ einen fast gleichen Wert von β wie bei $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ finden, da das Bindungsmoment von $\text{C}-\text{Br}$ demjenigen von $\text{C}-\text{Cl}$ ungefähr gleich ist. Im Gegensatz dazu fanden wir bei $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ einen wesentlich größeren Wert von β ($16,85 \cdot 10^{-14}$ im Gaszustand, $14,80 \cdot 10^{-14}$ in Heptanlösung), woraus man ohne weiteres schließt, daß die Resonanzabstoßung eine wesentliche Rolle spielt. Dann darf man die Wechselwirkung zwischen Halogen- und Wasserstoffatome nicht mehr vernachlässigen (im Gegensatz zu der elektrostatischen Wechselwirkung, wobei die $\text{C}-\text{H}$ -Bindung nur einen verschwindenden Beitrag leistet). Von der berechneten Abstoßungsenergie zusammen mit der van der Waalsschen und elektrostatischen Energie erwartet man die Existenz des zweiten Minimums, dessen ungefähre Lage jenen zwei untereinander gleichwertigen räumlichen Formen entsprechen, d. h. den Zwischenformen von Fig. 1b, die aus der Transform durch Verdrehung um etwa $\pm 120^\circ$ hervorgehen. Den experimentellen Beweis für die Existenz dieses Minimums kann aber die Momentmessung uns nicht erbringen, deren Ergebnisse sich durch die durchschnittliche Potentialkurve von Formel (1) befriedigend darstellen lassen.

Raman-Effekt. Um die Potentialkurve bei höherer Annäherung mit dem Beobachtungsmaterial in Zusammenhang zu bringen, haben wir optische Messungen ausgeführt und zuerst bei verschiedenen Lösungen gefunden, daß die relativen Intensitäten der Raman-Linien von Molekülen mit drehbaren Gruppen sich stark änderten ¹⁾. Zum Beispiel betrug das Intensitätsverhältnis $I(654)/I(754)$ der beiden Linien von 654 und 754 cm^{-1} von $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$: bei reiner Flüssigkeit 1 : 1,4, bei Alkohollösung 1 : 1,3, bei Ätherlösung 1 : 2, bei Hexanlösung 1 : 5.

¹⁾ S. Mizushima, Y. Morino u. K. Higasi, Phys. ZS. 35, 905, 1934; Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) 25, 159, 1934.

Diese Tatsache läuft parallel mit der, welche wir bei der Momentmessung beobachteten, und man kann das so auffassen, daß das Intensitätsverhältnis $I(654)/I(754)$ mit zunehmender Anzahl von Molekülen in der

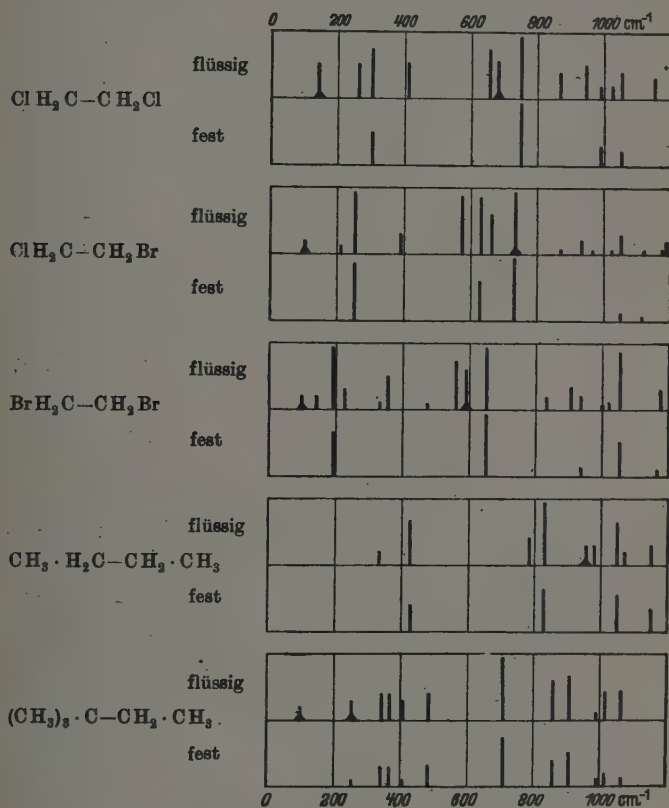


Fig. 2. Raman-Spektren im Bereich tieferer Frequenz.

Translage abnimmt. Da die Linie 654 cm^{-1} , wie aus Fig. 2 ersichtlich, im festen Zustand vollständig verschwindet, kann man vermuten, daß fast alle Moleküle im festen Zustand sich in der Translage befinden¹⁾. Dann sind alle in diesem Zustand beobachteten Raman-Linien den zum Symmetrie-

¹⁾ S. Mizushima, Y. Morino u. Mitarbeiter, Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) 29, 63, 1936; Phys. ZS. 38, 459. 1937; Proc. Ind. Acad. Sci. 8, 315, 1938 (Raman Jubilee Volume).

zentrum der Transform (C_{2h}) symmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Daß dies der Fall ist, konnten wir zeigen: einerseits durch die Berechnung der Normalschwingungen des Transmoleküls ¹⁾ und andererseits durch die Beobachtung des Isotopieeffektes ²⁾. Für die letztere haben wir Tetra-deuterio-Dibromäthan, BrD_2C-CD_2Br synthetisch dargestellt und seine Spektren im flüssigen und im festen Zustand gemessen. Wir konnten zeigen, daß für die totalsymmetrischen Schwingungen des Transmoleküls (vgl. Tabelle 2) die Produktregel von Redlich und Teller gilt, was die Richtigkeit unserer Zuordnung zeigt. Im festen Zustand kommt also nur eine einzige Molekülform in Frage, d. h. die innermolekulare Rotation ist eingefroren.

Tabelle 2. Totalsymmetrische Schwingungen
des Transmoleküls.

BrH_2C-CH_2Br	BrD_2C-CD_2Br	BrH_2C-CH_2Br	BrD_2C-CD_2Br
190	188	1255	991
660	607	1440	1154
1053	907	2072	2183

Es liegt nun nahe, die nur im flüssigen Zustand oder in Lösungen erscheinenden Linien den Normalschwingungen der zweiten Form zuzuschreiben ³⁾. Diese Form entspricht dem obenerwähnten zweiten Minimum (Zwischenlage von Fig. 1b), die im flüssigen Zustand oder in Lösungen eine wichtige Rolle spielt, wohl aber im festen Zustand wegen des Kristallfeldes ohne Bedeutung wird. Daß dieses Minimum auch im gasförmigen Zustand seine Wichtigkeit behalten soll, kann man vermuten aus den in diesem Zustand gemessenen Momentwerten, die denjenigen für die Lösungen vergleichbar sind. Doch soll die Form der Potentialkurve im Gaszustand (d. h. der Potentialkurve des freien Moleküls) von derjenigen im flüssigen Zustand sehr verschieden sein, da bei letztem Falle der Einfluß der Nachbarmoleküle eine wesentliche Rolle spielt.

Es ist wohl möglich, einige von den „Flüssigkeitslinien“ den antisymmetrischen Schwingungen der Transform zuzuschreiben, die wegen der innermolekularen Verdrillungsschwingung um diese Lage aktiv werden.

¹⁾ S. Mizushima u. Y. Morino, Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) **26**, 1, 1934; Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 189, 1938. — ²⁾ S. Mizushima, Y. Morino, S. Sugiura u. A. Suzuki, Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **14**, 250, 1938; Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) **36**, 281, 1939. — ³⁾ Bei Molekülen mit mehreren C-C-Achsen gehen mehr als zwei räumliche Formen hervor.

Daß aber, bei Molekülen wie $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ ¹⁾, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{OHCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ²⁾ usw., auch das Verschwinden einiger starker Raman-Linien beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand beobachtet wurde (vgl. Fig. 2), macht die Existenz des zweiten Minimums höchstwahrscheinlich, da die Auswahlregel alle Frequenzen im Raman-Effekt erlaubt. Es folgt daraus, daß im flüssigen Zustand oder in Lösungen die ineinander umwandelbaren und im thermischen Gleichgewicht miteinander stehenden Rotationsisomere koexistieren.

Indessen haben sich auch andere Autoren mit diesem Thema befaßt. Unter ihnen haben Kohlrausch und Mitarbeiter ³⁾, denen man den erstmaligen Hinweis auf die Koexistenz der Rotationsisomere verdankt, eine Reihe umfangreicher Arbeiten veröffentlicht. Da aber diese Autoren nur



Fig. 3. Neohexan.

die Spektren im flüssigen Zustand gemessen haben, ist unsere Beobachtung für den festen Zustand und für die Lösungen von Bedeutung, um den direkten experimentellen Nachweis dafür zu bekommen. Als die innermolekulare Lage für das zweite Minimum (z. B. bei Dihalogenäthanen, Butan usw.) denken sich diese Autoren die Cisstellung (vgl. Fig. 1c), anstatt der oben erwähnten Zwischenlage. Um den endgültigen Schluß über die dem zweiten Minimum entsprechende Molekülform zu ziehen, haben wir neuerdings die Spektren einiger gesättigter Kohlenwasserstoffe sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand gemessen ⁴⁾. Nach unserer Ansicht soll Neohexan $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ nur eine einzige Molekülform haben, da die drei Minimumlagen, wie aus Fig. 3 ersichtlich, der identischen räumlichen Form entsprechen; aber nach anderer Ansicht (Cis-Trans-Isomerie) soll es zwei verschiedene Formen haben. In Übereinstimmung mit unserer Meinung haben wir für diese Substanz keine Spektraländerung beim Über-

¹⁾ S. Mizushima u. Y. Morino, Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) **29**, 188, 1936; Phys. ZS. **38**, 459, 1937. — ²⁾ S. Mizushima, Y. Morino u. Nakamura, Sci. Pap. I. P. C. R. (Tokyo) **37**, 205, 1940. — ³⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband. Berlin, Springer, 1938; Ber. d. D. Chem. Ges. **71**, 171, 1938. — ⁴⁾ Die näheren Angaben erscheinen demnächst.

gang vom flüssigen nach dem festen Zustand gefunden (vgl. Fig. 2), während wir für n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan usw., bei denen zwei oder mehr als zwei verschiedene Formen sich ausbilden sollen, die starke Spektraländerung immer noch bestätigen konnten.

Der obige Schluß wurde aus unseren Messungen des Dipolmoments und des Raman-Effektes gezogen. Zu gleicher Zeit glauben wir, daß er mit den Folgerungen in anderen Gebieten (Ultrarotabsorption, Kerr-Effekt, Röntgen- und Elektronenbeugung) in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Tokyo, Kaiserl. Universität, Chem. Institut, Wissenschaftl. Fakultät.

Einige Spaltprodukte aus der Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen.

Von Y. Nishina, K. Kimura, T. Yasaki und M. Ikawa.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Es werden Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß bei der Spaltung von Uran durch schnelle Neutronen aus der Li—D-Reaktion radioaktive Isotope von Rhodium, Ruthenium und Zinn entstehen. Damit ist erwiesen, daß wenigstens ein radioaktives Isotop von jedem Element zwischen Br (35) und La (57) durch Uranspaltung erzeugt werden kann.

1. *Einleitung.* In einer Reihe von Mitteilungen¹⁾ haben wir die Ergebnisse von unseren Forschungen über Zerspaltung des Urans, welche durch schnelle Li—D-Neutronen hervorgerufen ist, veröffentlicht. Es wurde gezeigt, daß mit diesen schnellen Neutronen eine noch symmetrischere Spaltung stattfinden kann als mit energieärmeren Neutronen, z. B. mit Be—D-Neutronen. Dabei wurde bewiesen, daß in unseren Versuchen außer bekannten Spaltprodukten noch radioaktive Isotope von Pd, Ag, Cd und In entstanden sind.

Im Laufe unserer weiteren Studien haben wir vor kurzem festgestellt, daß radioaktive Isotope von Rh, Ru²⁾ und Sn durch Li—D-Neutronen erzeugt wurden. Auf diese Weise ist es uns endlich gelungen, in der Reihe der Spaltprodukte die Lücke zwischen Eka—Mn ($Z = 43$) und Sb (51) zu füllen, und zugleich ist es uns auch klar geworden, daß wenigstens ein radioaktives Isotop von jedem Element zwischen Br (35) und La (57) durch Uranspaltung erzeugt werden kann. Aus verschiedenen Gründen vermuten wir, daß die durch nur schnelle Neutronen hervorgerufenen, noch symmetrischeren Zerspaltungen auf U^{238} zurückzuführen sind.

In dieser Mitteilung geben wir eine genauere Beschreibung von den oben erwähnten, vor kurzem durchgeführten Versuchen über Rh, Ru und Sn.

2. *Verfahren.* Die aus Uranoxyd U_3O_8 bestehende, sorgfältig gereinigte und von anderen Zerfallsprodukten getrennten U-Proben wurden schnellen

¹⁾ Y. Nishina, T. Yasaki, H. Ezoe, K. Kimura u. M. Ikawa, *Nature* **146**, 24, 1940; Y. Nishina, T. Yasaki, K. Kimura u. M. Ikawa, *Phys. Rev.* **58**, 660, 1940; T. Yasaki, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **37**, 457, 1940. —

²⁾ Y. Nishina, T. Yasaki, K. Kimura u. M. Ikawa, *Phys. Rev.* **59**, 323, 1941; Y. Nishina, T. Yasaki, K. Kimura u. M. Ikawa, ebenda **59**, 677, 1941.

Neutronen ausgesetzt. Diese wurden aus unserem Zyklotron durch Beschießung des Li-Metalls mittels 3 MeV-Deutronen von einigen 10 Mikroampere erzeugt. Nach geeigneten Trennungen auf chemischem Wege wurde die Aktivität der Spaltprodukte durch Benutzung von einem mit einem $3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ ($11 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$) dicken Aluminiumfenster versehenen Lauritzens-Elektroskop gemessen.

3. *Trennung auf chemischem Wege.* Aus einer bestrahlten Probe des Uraniumoxyds wurden Rh und Ru nach der Vorschrift, wie in Tabelle 1 angegeben, getrennt und gereinigt.

Tabelle 1.

Das bestrahlte Uranoxyd U_3O_8 wurde mit NaHSO_4 geschmolzen und die Schmelze in Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde nach Zusatz von Na J , H_2SO_4 und HNO_3 gekocht, um völlig das Jod zu beseitigen. Die Salze der Träger-substanzen, wie Mo, Ru, Rh, Ag, Cd, Sb, Te, Os, Ir, Pt usw. wurden zugesetzt. Das Silber wurde dann mit verd. HCl gefällt.

Niederschlag 1: AgCl .

Filtrat 1: Pd-, Au- und Sn-Salze wurden zugesetzt. Die Lösung wurde

mit H_2S gesättigt, verdünnt und gekocht. H_2S wurde von neuem in die Lösung eingeleitet.

Niederschlag 2: Der Niederschlag wurde mit HCl (1:1) behandelt, um CdS zu lösen. Der unlösliche Rückstand wurde mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ behandelt.

Filtrat 2: U, La, Ba usw.

Rückstand 3: Der Rückstand wurde verglüht und mit NaHSO_4 geschmolzen. Die Schmelze wurde mit verd. H_2SO_4 behandelt.

Filtrat 3: Dieser Teil wurde zur Trennung von Sn benutzt.

Rückstand 4: Der Rückstand wurde mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgelöst. Der unlösliche Rückstand wurde beseitigt und die Lösung zu dem Filtrat 9 vereinigt.

Lösung 4: Es wurde mittels HCl auf geeigneten pH -Wert eingestellt und mit einer Dimethylglyoximlösung versetzt.

Niederschlag 5: Pd.

Filtrat 5: H_2S wurde eingeleitet. Der gebildete Sulfidniederschlag durch

Filtrieren beseitigt. Nach Zersetzung der organischen Substanzen wurde das Filtrat mit H_2S gesättigt, verdünnt und gekocht. H_2S wurde von neuem eingeleitet. Der Niederschlag wurde gesammelt und mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ behandelt. Der lösliche Teil wurde beseitigt und der unlösliche Rückstand verglüht und mit NaHSO_4 geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Zinkstaub gekocht. Die Metallfällung wurde gesammelt und mit HCl gekocht.

Rückstand 6: Der Rückstand wurde verglüht und mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ geschmolzen. Die Schmelze in Wasser aufgelöst.

Lösung 6: Zn, Cd usw.

Rückstand 7: Der Rückstand wurde mit NaHSO_4 geschmolzen. Die Schmelze mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand, abfiltriert und zu dem Filtrat wurde Zinkstaub zugesetzt. Der Niederschlag gesammelt und mit HCl gekocht.

Lösung 7: Die Lösung wurde angesäuert und mit H_2S gesättigt. Der Niederschlag gesammelt, verglüht und mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ geschmolzen. Die Schmelze mit Wasser behandelt.

Rückstand 8: Rh.

Lösung 8: Ni, Cd usw.

Rückstand 9: Verworfen.

Filtrat 9: Die Lösung von dem Rückstand 4 wurde vereinigt und mit Cl_2 destilliert. Das Destillat wurde in konzentrierter HCl aufgenommen und gekocht, um Os abzusondern. Zu der Flüssigkeit wurde Zinkstaub zugesetzt und Ru als Metall ausgeschieden.

Um das Zinn aus dem bestrahlten Uranoxyd zu trennen, wurde die folgende Methode angewandt. Das Filtrat 3 der Tabelle 1 wurde mit HCl behandelt und die dabei ausgeschiedene Sulfidlösung gesammelt und in warmer HCl gelöst. Nachdem das p_{H} so eingestellt war, daß das Antimon als Sulfid ausfällt, während das Zinn gelöst bleibt, hat man H_2S in die Lösung eingeleitet. Nach dem Zusatz des inaktiven Antimons wurde das ganze Verfahren wiederholt und das von aktivem Antimon freie Zinn erzeugt.

4. Rhodium. Die Zerfallskurve des Rhodiumanteils ist in Fig. 1 wiedergegeben, aus welcher wir die Halbwertszeit zu 34 Stunden schätzten. Dieses radioaktive Isotop gibt negative Elektronen ab, deren maximale Energie durch die Feather'sche Absorptionsmethode als 0,5 MeV. festgestellt wurde.

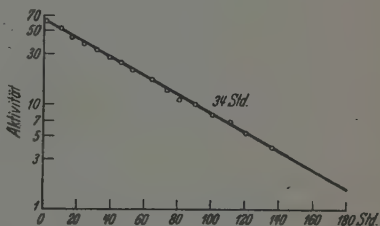


Fig. 1. Die Zerfallskurve des Rhodiums.

Da keine 34stündige Halbwertszeit für Rhodium bisher bekannt ist, so muß die Massenzahl desselben größer als 105 sein. Es ist auch zu erwarten, daß es sich in Palladium umwandelt. Daher gingen wir auf chemischem Wege auf die Suche nach einem radioaktiven Palladium im Rhodiumanteil, etwa 30 Stunden nach der chemischen Trennung des letzteren.

Wie aus der einfachen Zerfallskurve des Rhodiums zu erwarten ist, fanden wir keine Aktivität im Palladiumanteil. Daher schließen wir, daß das Zerfallsprodukt des 34-Stunden-Rhodiums vermutlich — wenn nicht ein sehr kurz- oder sehr langlebiges — ein beständiges Isotop von Pd^{106} , Pd^{108} oder Pd^{110} sei. Die entsprechende Massenzahl muß dem 34-Stunden-Rhodium zugeschrieben werden. Darüber werden wir in dem folgenden Abschnitt noch sprechen.

5. *Ruthenium*. Die Zerfallskurve des Rutheniumanteils gibt als Periode am Anfang 4 Stunden und am Ende etwa 45 Tage. Dies allein aber genügt uns nicht, um die beobachtete Zerfallskurve zu erklären. Um sich zu über-

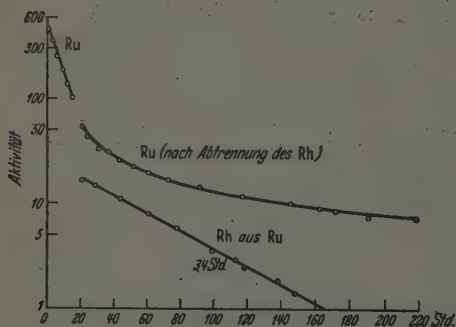


Fig. 2. Die Zerfallskurve des Rutheniumanteils und des aus dem Rutheniumanteil abgetrennten Rhodiums.

Ruthenium ist auf diese Weise festgestellt, daß es die Muttersubstanz des vorher erwähnten Rhodiums ist.

Das zurückgebliebene Rutheniummetall, wie in Fig. 2 ersichtlich, zeigt wiederum eine komplizierte Zerfallskurve an, welche durch Überlagerung der Zerfallskurven des 4-Stunden-Rutheniums und des 45-Tage-Körpers (Ru) und der Entstehungs- und Zerfallskurve des 34-Stunden-Rhodiums entsteht.

Daß diese Auffassung richtig ist, kann man klar aus Fig. 3 ersehen, in welcher die beobachtete Zerfallskurve des Rutheniums aus den drei überlagerten Kurven dargestellt ist: Die Kurve der 45-Tages-Periode ist aus dem Ende der beobachteten Zerfallskurve ermittelt und die Entstehungs- und Zerfallskurve des 34-Stunden-Rhodiums ist aus der Zerfallskurve des 4-Stunden-Rutheniums errechnet, welches aus dem Anfangsteil der be-

zeugen, ob eine Tochter-substanz des Rutheniums vorhanden ist, wurde aus diesem Probestück das Rhodium, nach der Vorschrift Tabelle 1, einige Stunden nach der ersten Trennung des Rutheniums, getrennt und seine Aktivität gemessen. Die Zerfallskurve ist in Fig. 2 veranschaulicht und sie gibt, gleich der Fig. 1, eine Periode von 34 Stunden an. Von dem 4-Stunden-

obachteten Zerfallskurve ermittelt werden kann. Wie in der Figur offensichtlich ist, stimmt die zusammengesetzte Kurve mit der beobachteten genau überein.

Livingood¹⁾ und de Vries und Veldkamp²⁾ beobachteten im Ruthenium, welches mittels Deuteronen oder langsamer Neutronen aktiviert wurde, die 4-Stunden- und 45-Tage-Perioden. Die letzteren Autoren haben noch dazu einen 20-Stunden-Körper gefunden, den sie dem Ru^{106} zuschrieben und zogen aus der Intensitätsbeziehung den Schluß, daß dieser die Muttersubstanz des 45-Tage-Körpers ist, welcher wiederum auf Rh^{105} zurückgeführt wurde.

Die enge Übereinstimmung der obigen 45-Tage-Halbwertszeit mit der, welche wir in unserem Versuche beobachteten, verlockt uns sehr, dieselbe dem Rh^{105} zuzuschreiben, jedoch ist dies nicht möglich, da wir keinen Platz in Fig. 3 für die Muttersubstanz, d. h. das 20-Stunden-Ruthenium, finden können, welches eine Anfangsintensität von einigen Hundert unserer Einheit besitzen müßte. In unserem Falle also rechnen wir die 45-Tage-Halbwertszeit einem Rutheniumisotop zu.

In bezug auf die 4-Stunden-Periode stimmen unsere Ergebnisse mit denen der oben genannten Autoren gut überein. De Vries und Veldkamp schreiben dieselbe dem Ru^{103} zu, welches in das beständige Rh^{103} übergeht,

und welches keine Tochtersubstanz besitzt. In unserem Falle dagegen entsteht aus ihm das 34-Stunden-Rhodium. Die Übereinstimmung der Periode scheint deswegen nur ein reiner Zufall zu sein und folglich vermuteten wir in dem vorhergehenden Abschnitt, daß die 4-Stunden-Halbwertszeit von Ru^{106} , Ru^{108} oder Ru^{110} herrührt.

6. Zinn. Die Untersuchung von Zinn ist noch nicht vervollständigt. In Fig. 4 bringen wir die Zerfallskurve, welche aus zwei Perioden besteht,

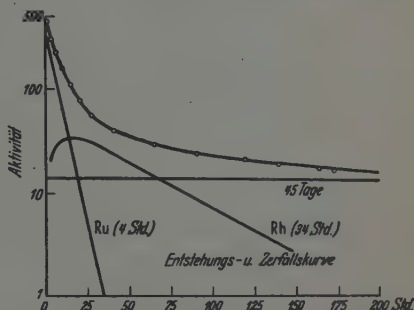


Fig. 3. Die Zerfallskurve des Rutheniumanteils, aufgefaßt als Überlagerung der Zerfallskurven des 4-Stunden- und 45-Tage-Rutheniums und der Entstehungs- und Zerfallskurve des 34-Stunden-Rhodiums, das aus dem 4-Stunden Ruthenium hervorgeht.

¹⁾ J. J. Livingood, Phys. Rev. 50, 430, 1936. — ²⁾ H. de Vries u. J. Veldkamp, Physica 5, 249, 1938.

die eine etwa 70 Minuten und die andere etwa 60 Stunden. Die erste ist ohne Zweifel einem Isotop des Zinns zuzuschreiben und die letzte wird, obschon wir noch nicht die Trennung chemisch vorgenommen haben, aus Intensitätsgründen einem anderen Isotop von Zinn zuzuweisen sein.

Andererseits haben wir durch Trennung auf chemischem Wege gefunden, daß ein radioaktives Antimon mit einer Periode von etwa 60 Mi-

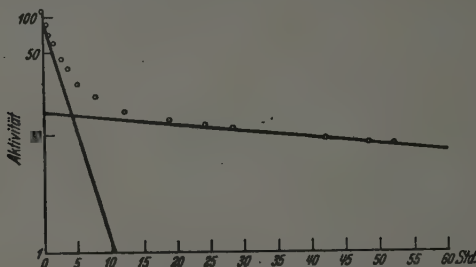


Fig. 4. Die Zerfallskurve von Zinn bestehend aus den Halbwertszeiten 70 Minuten und 60 Stunden.

nuten aus dem obenerwähnten 70-Minuten-Zinn entstanden ist. Die Versuche über Zinn sind augenblicklich noch im Gange.

Die obigen Versuche wurden als ein Teil des Arbeitsprogramms des Kernphysikausschusses der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen ausgeführt. Hier sei den Kollegen, die uns bei der Bestrahlung des Urans geholfen haben, gedankt.

Tokio, Institut für Physikalische und Chemische Forschung.

Bemerkungen über die Natur des Mesotrons.

Von H. Yukawa, Kyoto, Japan.

(Eingegangen am 9. Januar 1942.)

Einleitung: Schwierigkeiten in der Theorie des Vektorfeldes; Vorzüge der Theorie des Pseudoskalarfeldes; Problem der Streuung der Mesotrons; Problem des neutralen Mesotrons.

1. *Einleitung.* Bekanntlich hatte die Theorie des Mesotrons einen guten Erfolg betreffend die einheitliche Deutung der Kernkräfte, des β -Zerfalls und der Erscheinungen hinsichtlich der Höhenstrahlung im großen und ganzen; trotzdem stieß sie auf ernste Schwierigkeiten, als der eingehende quantitative Vergleich der Theorie mit der Erfahrung angestellt wurde. Es besteht kein Zweifel, daß es zweierlei Gründe für diese Schwierigkeiten gibt. Erstens haben wir die allgemeine Methode der relativistischen Quantentheorie, die von den wohlbekannten Divergenzschwierigkeiten ganz frei ist, noch nicht aufgefunden, und es ist sehr wahrscheinlich, daß die von der Erzeugung oder der Vernichtung der Mesotrons begleiteten Vorgänge völlig außerhalb des Anwendungsbereiches der gegenwärtigen Quantentheorie liegen, wie es schon von Heisenberg betont wurde¹⁾. Zweitens aber ist es auch nicht sicher, ob die heutigen Voraussetzungen über die fundamentalen Eigenschaften, wie zum Beispiel den Spin und die Statistik der Elementarteilchen, alle richtig seien. Im Falle des Mesotrons ist dieser Punkt deshalb besonders zu beachten, weil der Spin und die Statistik desselben durch das Experiment allein nicht leicht bestimmt werden können. Daher ist es noch immer von großer Bedeutung, die Folgerungen der verschiedenen möglichen Voraussetzungen über die Natur des Mesotrons nacheinander zu prüfen, obwohl wegen des Mangels einer divergenzfreien Formulierung der Theorie die letzte Entscheidung heute unmöglich sein dürfte.

Nun können die folgenden Fragen aufgeworfen werden, um unter allen theoretischen Möglichkeiten das Richtige auszuwählen:

1. Eigenschaften der Kernkräfte,
2. anomale magnetische Dipolmomente der Nukleonen,
3. das elektrische Quadrupolmoment des Deuterons,
4. Gesetzmäßigkeiten in der β -Zerfallserscheinung,
5. der Mesotronenzerfall,

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 110, 251, 1938.

6. Wechselwirkungen der Mesotrone in der Höhenstrahlung mit den Nukleonen,
7. Wechselwirkungen derselben mit den Photonen,
8. die Rolle des neutralen Mesotrons.

2. *Schwierigkeiten in der Theorie des Vektorfeldes.* Die gewöhnliche Theorie des Vektorfeldes, in welcher dem Mesotron ein Spinwert 1 zugeschrieben wurde, war darum nicht befriedigend, weil die Wechselwirkung der energiereichen Mesotrone mit den Photonen allzu groß war, um die richtige Frequenzverteilung der durch die Höhenstrahlung erregten großen Stöße zu ergeben, wie von Christy und Kusaka¹⁾ berechnet wurde. Dieser Sachverhalt ist deshalb wichtig, weil er unabhängig von dem Abschneideverfahren besteht. Außerdem hat diese Theorie wohlbekannte Divergenzschwierigkeiten bezüglich der Kernkräfte und der anomalen magnetischen Dipolmomente der Nukleonen, die aber durch das Abschneideverfahren beseitigt werden können. Die Existenz des elektrischen Quadrupolmomentes des Deuterons wurde zuerst als ein Beweis für die Vektorartigkeit des Mesotronenfeldes angesehen, jedoch ergab die sogenannte symmetrische Theorie, die im Rahmen des Vektorfeldes am meisten naheliegend und reizvoll war, ein dem Versuch von Rabi und anderen widersprechendes Vorzeichen für das Quadrupolmoment. Andererseits war auch die sogenannte Neutraltheorie nicht befriedigend, indem die der Mesotronentheorie eigentümlichen engen Zusammenhänge der verschiedenen Kern- und Höhenstrahlungsvorgänge untereinander wieder verloren gingen, obwohl das richtige Vorzeichen für das Quadrupolmoment daraus folgen konnte.

Zuletzt ist die Frage des Mesotronenzerfalls nicht zu übersehen. Die eigentliche Lebensdauer, d. h. die Lebensdauer des ruhenden Mesotrons, ist in der gewöhnlichen Theorie zu kurz, um einen Faktor 10^2 im Vergleich zu dem experimentellen Werte $2 \sim 3 \cdot 10^{-6}$ sec, wofern eine solche Abänderung, wie sie von Sakata²⁾ eingeführt, betreffs der Deutung des β -Zerfallsprozesses nicht zugelassen wird.

3. *Vorzüge der Theorie des Pseudoskalarfeldes.* Bekanntlich können wir vier Arten von Mesotronenfelder, d. h. Skalar-, Vektor-, Pseudoskalar- und Pseudovektorfeld, in Betracht ziehen, die mit der Annahme verträglich sind, daß beim Übergang eines Nukleons zwischen je zwei von Neutronen- und Protonenzuständen nur ein Mesotron mit Spin nicht größer als 1 erzeugt oder vernichtet wird. Unter diesen ist das Pseudoskalarfeld be-

¹⁾ R. F. Christy u. S. Kusaka, Phys. Rev. 59, 414, 1941. — ²⁾ S. Sakata, ebenda 58, 576, 1940; Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 23, 283, 1941.

sonders ausgezeichnet, indem die wichtigsten Eigenschaften der Kernkräfte und das Deuteronenmoment daraus richtig hergeleitet werden können, wenn von der starken Singularität der Wechselwirkung zwischen zwei Nukleonen für sehr kleinen Abstand abgesehen wird, wie es von Rarita und Schwinger¹⁾ ausführlich diskutiert wurde. Von dieser Theorie kann man auch erwarten, daß die magnetischen Momente der Nukleonen sich größenordnungsmäßig richtig ergeben wie im Falle des Vektorfeldes. Im Gegensatz zu diesem Falle tritt die Diskrepanz zwischen den theoretischen und den experimentellen Frequenzverteilungen der Höhenstrahlungsstöße nicht mehr auf im Falle des Pseudoskalarfeldes und es wird sogar eine gute Übereinstimmung erreicht²⁾. Ferner gelangte Sakata³⁾ kürzlich zu einem bemerkenswerten Schluß, daß unter vier Arten von Mesotronen nur das dem Pseudoskalarfeld zugehörige Mesotron eine mit der Erfahrung verträgliche lange Lebensdauer haben konnte, ohne daß man auf den Zusammenhang des Mesotronenzerfalls mit dem β -Zerfall verzichten mußte.

4. *Das Problem der Streuung der Mesotronen.* In solcher Weise scheint das Pseudoskalarfeld für sich allein hinreichend für die Beschreibung des Mesotrons zu sein, jedoch ist es möglich, daß auch solche Mesotronen mit kürzerer Lebensdauer als die durch das Vektorfeld beschriebenen existieren und als sekundäre Höhenstrahlungsteilchen in der Höhe der Atmosphäre auftreten. In Verbindung mit diesem Gesichtspunkt steht die Theorie der gemischten Felder, die von Møller und Rosenfeld⁴⁾ entwickelt wurde. Ihre Formulierung ist sehr anregend, indem die zwei Arten von Mesotronenfelder in ein solches des fünfdimensionalen Raumes vereinigt werden können. Übrigens ist die Beseitigung der starken Singularitäten in den Kernkräften durch eine Auswahl der geeigneten Wechselwirkungskonstanten nicht sehr überzeugend, weil Divergenzschwierigkeiten von allgemeinerer Art wie früher zurückbleiben.

Besonders wichtig ist das Problem der Streuung der Mesotronen durch die Nukleonen. Man stellt leicht fest⁵⁾, daß der theoretische Streuungsquerschnitt für das pseudoskalare Mesotron, ebenso wie für das vektorielle Mesotron, allzu groß im Vergleich mit der Erfahrung ist. Dieser Umstand ist allen möglichen Formen der Theorie gemein, kann also durch einen solchen Ansatz wie derjenige von Møller und Rosenfeld nicht beseitigt

¹⁾ W. Rarita u. J. Schwinger, Phys. Rev. 59, 436, 556, 1941. — ²⁾ R. F. Christy u. S. Kusaka, a. a. O.; J. R. Oppenheimer, ebenda 59, 462, 1941. — ³⁾ S. Sakata, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 23, 291, 1941. — ⁴⁾ C. Møller u. L. Rosenfeld, Kgl. Dansk. Vidensk. Selskab, Math. fys. Med. XVII, 8, 1940; C. Møller, ebenda XVIII, 6, 1941. — ⁵⁾ Y. Tanikawa u. H. Yukawa, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 23, 445, 1941:

werden. Selbst wenn die von Bhabha und Heitler vorgeschlagene Annahme, daß das Nukleon angeregte Zustände je mit einer positiven, negativen oder verschwindenden Ladung und einen halbganzen Spin anders als die Neutronen- und Protonenzustände hat, aufgenommen wird, kann der Streuungsquerschnitt vielleicht nicht so klein gemacht werden¹⁾, daß er mit der Erfahrung im Einklang steht.

Kürzlich machte uns Kobayasi²⁾ darauf aufmerksam, daß wir diese Schwierigkeit durch die sogenannte Hypothese der einzigen Kraft im Rahmen der Theorie des Vektorfeldes beseitigen könnten. Ein longitudinales Mesotron wird nämlich sehr durchdringend im Gegensatz zu einem transversalen Mesotron infolge des Verschwindens des Streuungsquerschnittes in jedem Falle, wenn die sogenannte *mesische* Ladung des Nukleons gleich Null gesetzt wird und nur das *mesische* Dipolmoment desselben übrigbleibt. Jedoch ist dieser Ansatz für sich allein darum nicht hinreichend, weil er wieder ein falsches Vorzeichen für das Deuteronenquadrupolmoment ergibt; also ist die Berücksichtigung des Pseudoskalarfeldes noch immer nötig.

Andererseits ist es nicht sicher, ob die gewöhnliche Methode der Störungsrechnung stets richtige Resultate ergibt. Besonders zweifelhaft sind diejenigen Resultate, die im Falle der von den energiereichen Mesotronen beteiligten Vorgänge gewonnen werden, und wir hoffen, daß die kürzlich von Tomonaga vorgeschlagene Rechenmethode zur Erledigung solcher Probleme beitragen wird. Dennoch können wir von dieser nicht erwarten, daß sie die Streuungsquerschnitte für Mesotronen mit der Energie kleiner als 10^9 e-Volt so stark herabsetzt, daß es mit der Erfahrung in Einklang sein kann.

5. *Das Problem des neutralen Mesotrons.* Eine der wichtigsten Fragen, die wir noch nicht erwähnt haben, ist diejenige der Existenz neutraler Mesotronen. Ein von Nishina und Birus³⁾ durchgeführter Versuch spricht gegen das Vorhandensein der neutralen Mesotronen in der Höhenstrahlung. Dies steht nicht notwendig in Widerspruch mit der Annahme, daß auch die neutralen Mesotronen verantwortlich für die Wechselwirkung zwischen Nukleonen seien, sondern das Nichtvorhandensein derselben in der Höhenstrahlung kann wohl auf ihre äußerst kurze Lebensdauer zurück-

¹⁾ Y. Tanikawa u. Ueno, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, im Druck. — ²⁾ M. Kobayasi, Phys. Rev. 59, 843, 1941. — ³⁾ Y. Nishina u. K. Birus, Naturwissensch. 28, 779, 1904; Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 38, 353, 360, 1941. — ⁴⁾ S. Sakata u. Y. Tanikawa, Phys. Rev. 57, 548, 1940.

geführt werden, wie es von Sakata und Tanikawa⁴⁾ theoretisch geschlossen wurde.

In dieser Beziehung ist zu bemerken, daß in der von Marshak¹⁾ entwickelten Mesotronenpaartheorie der Kernkräfte die neutralen Mesotronen nicht immer notwendig sind. Auch diese Theorie hat ebensoviele Vorteile wie Nachteile. Unter diesen ist besonders zu beachten, daß der Streuungsquerschnitt für das Mesotron mit Spin $1/2$ durchaus nicht klein, sondern sogar größer als derjenige für das gewöhnliche Mesotron ist. Weiter gibt es heute viele Versuchsergebnisse bezüglich des Mechanismus des Mesotronenzerfalls, die für die Annahme der Ganzzahligkeit des Mesotronenspins günstig sind. Jedoch können wir den folgenden Sachverhalt nicht übersehen.

Die ursprüngliche Absicht unserer Mesotrontheorie war es, die Materie und das Feld voneinander zu unterscheiden und nur die Wechselwirkung zwischen Materie und Feld als fundamentale Annahme zu erlauben. In diesem Sinne sollten das elektromagnetische Feld und das Kernfeld den die Materie bildenden Elementarteilchen gegenüberstehen. Eine Komplikation wurde aber aus dem Grunde hervorgerufen, weil die dem Kernfeld zugehörigen Teilchen, d. h. die Mesotronen, *geladen* sein müssen, also ihre Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld nicht vermeidbar ist.

Andererseits ist eine ganz andere Vermutung nicht völlig unmöglich, daß es nur Elementarteilchen gibt, welche den Spin $1/2$ haben und der Fermi-Statistik gehorchen, daß also anstatt des Feldes ein gewisses Paar von Fermi-Teilchen steht. Zwar können die Neutrinotheorie des Lichtes und die Mesotronenpaartheorie als Teile einer solchen Theorie betrachtet werden. Um die starken Singularitäten zu eliminieren, die eine weitere Entwicklung solcher Theorien verhindern, müssen wir übrigens eine auch in der endlichen Entfernung effektive Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen voraussetzen. Eine geeignete Modifikation der wohlbekannten Methode der Dichtematrix wäre zu diesem Zweck nötig, in welcher nur die Produkte der Wellenfunktionen mit ihren Konjugierten als fundamentale Größen auftreten.

Es scheint, daß diese beiden Gesichtspunkte einander widersprechen, doch kann es wohl geschehen, daß durch zukünftige Entwicklungen der ganzen Theorie der Elementarteilchen diese im gewissen Sinne miteinander verschmolzen werden.

¹⁾ R. E. Marshak, Phys. Rev. **57**, 1101, 1940; R. E. Marshak u. v. r. Weisskopf, ebenda **59**, 130, 1941.

Die spektrale Energieverteilung der Strahlung der Hochstromkohlebögen.

(Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. VI.)

Von W. Finkelnburg und H. Schluge in Darmstadt.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1942.)

Mit einem Quarzdoppelmonochromator wurde die absolute spektrale Energieverteilung der Strahlung des Beck-Bogens und des Homogenkohle-Hochstrombogens im Bereich 3000 bis 13000 Å durchgemessen. Aus den Verteilungskurven lassen sich Temperaturen der emittierenden Dampf Wolke des Beck-Bogens von 5600 bis 6000° abs. (mit der Belastung zunehmend) ermitteln, während ein Vergleich der aus den Kurven durch Integration erhaltenen Gesamtstrahlung mit der des schwarzen Strahlers gleicher Temperatur Werte des mittleren Absorptionsvermögens und der schwarzen Temperatur zu errechnen gestattet, die mit früheren Abschätzungen und Messungen in guter Übereinstimmung stehen. Aus der Energieverteilung der Strahlung des Homogenkohle-Hochstrombogens folgt ein neuer Mindestwert für die Sublimationstemperatur des Kohlenstoffs bei Atmosphärendruck.

1. Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten¹⁾ haben wir über die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Formen des Hochstromkohlebogens berichtet, darunter auch über die Leuchtdichte und die Gesamtstrahlung. Systematische Messungen der absoluten Energieverteilung in $\text{Watt/cm}^2 \cdot \text{Å}$ der Strahlung von Hochstromkohlebögen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen dagegen sind bisher noch nicht ausgeführt worden, und die wenigen veröffentlichten Messungen relativer Intensitätsverteilungen²⁾ widersprechen einander z. T. erheblich. Da die Kenntnis der Energieverteilungen aber nicht nur wegen ihres Zusammenhanges mit der Bogen-temperatur, sondern auch zur Charakterisierung der Strahlungseigenschaften von Bedeutung ist, bringen wir in der vorliegenden Mitteilung die Ergebnisse unserer Messungen der spektralen Verteilung der emittierten Energie, und zwar für zwei verschiedene Belastungen des Beck-Bogens sowie für den stark überlasteten Homogenkohlebogen. Gesondert haben wir ferner

¹⁾ W. Finkelnburg u. Mitarbeiter, ZS. f. Phys. 112, 305; 113, 562; 114, 734; 116, 214; 117, 344 (1939—1941), im folgenden mit I bis V bezeichnet. —

²⁾ F. Benford, Gen. Electr. Rev. 29, 728, 873, 1926; A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen Bd. II, S. 255 (nach Messungen der National Carbon Co.); F. T. Bowditch u. A. C. Downes, Journ. Soc. Mot. Pict. Eng. 25, 375, 1935; 30, 400, 1938; W. C. Kalb, ebenda 27, 253, 1936.

in beiden Fällen die spektrale Energieverteilung der reinen Plasmastrahlung ohne Anodenfallgebiet und Kraterhintergrund gemessen. Auf Grund der Meßergebnisse wird dann das Temperaturproblem beim Beck-Bogen im Zusammenhang mit früheren Temperaturbestimmungen erneut behandelt. Die Messungen am Homogenkohlebogen werfen weiter neues Licht auf die Frage der maximalen Kratertemperatur und der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs.

2. Die Meßmethode.

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem kleinen Quarz-Doppelmonochromator der Firma Carl Leiss, den uns Herr Prof. Dr. F. Linke, Frankfurt a. M., für unsere Untersuchungen liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte¹⁾. Das Instrument, dessen Anordnung von Prismen und

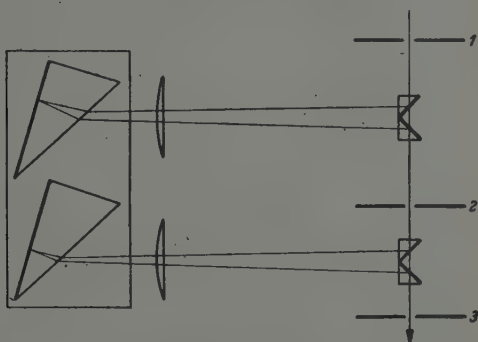


Fig. 1. Schematische Darstellung des Strahlenganges im Doppelmonochromator.

Spalten Fig. 1 schematisch zeigt, gestattet Messungen zwischen 3000 und 20000 Å; seine Prismen werden durch ein Uhrwerk so bewegt, daß im Laufe von 5 bis 15 Minuten der gesamte Spektralbereich am Austrittsspalt vorüberwandert²⁾. Hinter diesem war bei uns zur Messung der Strahlung im Wellenlängengebiet > 5000 Å eine Thermosäule, im kurzwelligeren Gebiet 3000 bis 5000 Å ein Selenphotoelement angeordnet. Die Thermo-EMK bzw. der Photostrom wurden mittels Spiegelgalvanometer und photographi-

¹⁾ Unser herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Linke für die Überlassung des Instruments sowie Herrn Dr. C. A. Pfeiffer, der uns eingehend mit der Apparatur und ihren Schwierigkeiten vertraut machte. — ²⁾ Eine genauere Beschreibung des Instruments findet sich bei F. Herzing, Gerlands Beiträge z. Geophys. 49, 71, 1937.

schem Registriergerät aufgezeichnet. Gleichzeitig wurde durch am Monochromator angebrachte Wellenlängenkontakte ein Lämpchen gesteuert, das auf den Registrierstreifen senkrechte Linien als Wellenlängenmarken aufdruckte. Durch Vorversuche wurde bestätigt, daß die Galvanometerausschläge der eingestrahnten Energie proportional waren und daß die Trägheit von Thermosäule bzw. Photoelement und Galvanometer bei der gewählten Registriergeschwindigkeit nicht störte. Fig. 2 zeigt ein Stück eines Registrierstreifens mit einer Bogenregistrierung und den senkrechten Wellenlängenmarken.

Die Registrierkurven Fig. 2 zeigen natürlich noch nicht die wahre Energieverteilung. Einmal nämlich ist wegen der wellenlängenabhängigen

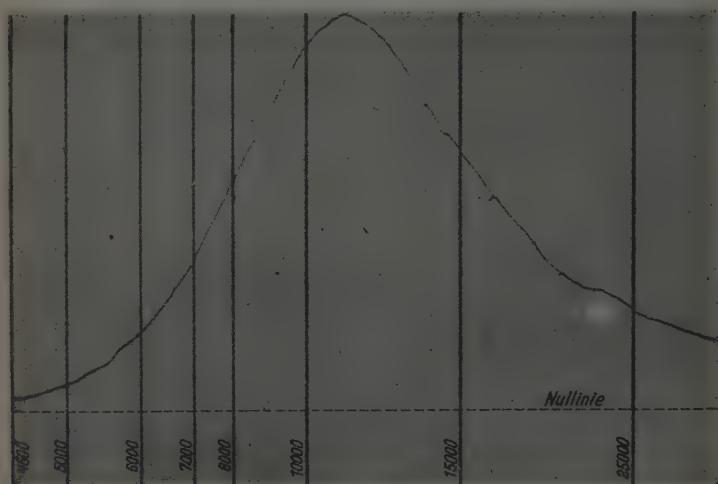


Fig. 2. Beispiel einer Registrierung der Reinkohlebogen-Energieverteilung mit senkrechten Wellenlängenmarken.

Dispersion der Quarzprismen die Breite des vom Endspalt des Monochromators durchgelassenen Spektralbereichs in \AA von der Wellenlänge abhängig. Die entsprechende Dispersionskorrektur aber genügte, wie ausgedehnte Untersuchungen ergaben, noch nicht, um aus den Registrierkurven die wahre Energieverteilung zu erhalten. Es konnte vielmehr mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß ein weiterer wellenlängenabhängiger, die Intensität verändernder Effekt vorhanden war und ausgeschaltet werden mußte. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um die mit der Wellenlängeneinstellung sich ändernde Reflexion der Prismen handelt,

hervorgerufen durch eine Änderung des Einfallswinkels der Strahlung mit der Prismenverschiebung. Um mit Sicherheit alle diese Störeinflüsse zu beseitigen, haben wir uns zu einer rein empirischen Eichung der Anordnung entschlossen. Hierzu wurde eine Eichlichtquelle bekannter absoluter Energieverteilung registriert und dann durch Gleichsetzen der auf der Registrierkurve gemäß Fig. 2 ausgemessenen Intensitätskoordinaten mit den für jede Wellenlänge bekannten Energiewerten der Eichlichtquelle eine empirische Korrekturkurve erhalten. Sie gibt an, mit welchem Faktor die Ordinaten einer Registrierung multipliziert werden müssen, um Energiewerte zu ergeben. Auf die Eichlichtquelle gehen wir im nächsten Abschnitt näher ein.

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, bringen wir im Gegensatz zu den meisten veröffentlichten Messungen spektraler Intensitätsverteilungen Absolutwerte der Energie, d. h. die Werte der von 1 cm^2 Krater- bzw. Flammenoberfläche je Spektralbereich von 1 \AA Breite senkrecht zur Fläche abgestrahlten Energie ($\text{Watt/cm}^2 \cdot \text{\AA}$).

Um alle Störungen durch Apparatur- und Umweltveränderungen nach Möglichkeit auszuschließen, wurde jeweils der zu untersuchende Bogen und die Eichlichtquelle dicht hintereinander, möglichst auf dem gleichen Registrierstreifen aufgenommen. Zum Ausgleich der besonders bei Registrierung der reinen Gasstrahlung erheblichen Intensitätsschwankungen wurde stets zusätzlich zu den durchlaufenden Registrierungen bei acht verschiedenen Wellenlängen bei jeweils festgehaltener Monochromatoreinstellung mehrere Minuten die in diesem Spektralstreifen ausgestrahlte Energie registriert und dadurch gute Mittelwerte sowie eine Übersicht über die Schwankungsbreite erhalten. Auf die Wellenlängenkorrekturen und feinere Einzelheiten sei nicht eingegangen.

Die Genauigkeit der in den folgenden Kurven niedergelegten Mittelwerte unserer Messungen schätzen wir aus dem Vergleich der mehreren hundert Einzelregistrierungen, soweit die Absolutwerte in Frage kommen, zu etwa $\pm 5\%$, während der relative Kurvenverlauf jeweils viel besser gesichert ist. Lediglich in den kurzwelligen Bandengebieten, in denen sich die Bogenschwankungen stärker bemerkbar machen, kann der Absolutfehler 20% erreichen.

Bei den Kratermessungen wurde stets der mittlere Teil des positiven Kraters auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Gemessen wurde also im Gegensatz zu der Mittelwertmessung etwa im Strahl eines Scheinwerfers bei uns Intensität und Intensitätsverteilung der Strahlung

des Gebiets höchster Temperatur im Bogenkrater. Dabei führt der Monochromator wegen seiner im Vergleich zur Liniendichte (2 bis 10 Linien/Å) großen Spaltbreite automatisch eine Mittelbildung über die Energiebeiträge benachbarter Spektrallinien aus und glättet dadurch das Spektrum.

Alle Messungen wurden wieder ausgeführt am frei brennenden Gleichstrombogen mit verkupferten Kohlen der Ringsdorff-Werke (Mehlem n. Rhem), und zwar positiven Beck-Kohlen RW Sola Effekt 134 und positiven Homogenkohlen RW Gamma S, während als Negativkohlen Reindochtkohlen RW Gamma D benutzt wurden.

3. Der Reinkohlebogenkrater als Lichtquelle und das Problem der Reinkohlebogenstrahlung.

Zur absoluten Eichung der Monochromator-Apparatur wurde im langwelligen Gebiet $\lambda > 5000 \text{ Å}$ nach längeren Versuchen die Strahlung des voll belasteten positiven Reinkohlekraters (10 mm RW „Mira“ der Ringsdorff Werke mit 30 Amp. belastet) benutzt und gleich der eines schwarzen Strahlers der Temperatur 3700° abs. gesetzt. Sieht man hierbei von den durch CN- und C_2 -Bandenstrahlung gestörten kurzwelligen Spektralbereichen ab, so kann der durch diese einfache und jederzeit leicht reproduzierbare Eichung entstehende Fehler nicht mehr als 2% ausmachen, da die Strahlungskonstanz ausgezeichnet ist. Auf die Kontrolle der schwarzen Temperatur von 3700° gehen wir unten genauer ein. Alle im folgenden veröffentlichten Absolutwerte der Energie beziehen sich also im langwelligen Gebiet direkt, im kurzwelligen indirekt auf dieses Strahlungsnormale.

Für den kurzwelligen Spektralbereich $\lambda 3000$ bis 5000 Å kommt der Kohlebogen wegen seiner Bandenstrahlung als Lichtquelle nicht in Frage. Beim Arbeiten mit der Thermosäule störten auch die mit abnehmender Wellenlänge sehr gering werdenden Galvanometerausschläge. Hier wurde deshalb mit einem Selenphotoelement gearbeitet und dessen Empfindlichkeit mit der Quecksilber-Normallampe von Osram geeicht. Wir dehnten diese Messungen nach langen Wellen bis 6000 Å aus und erzielten einen gut gesicherten Anschluß an das mit Thermosäule und Reinkohlebogen-Eichung durchgemessene langwellige Spektralgebiet. Nach dem Ultrarot dehnten wir unsere Messungen aus äußeren Gründen nur bis 13000 Å aus.

Da wir also als Lichtquelle im langwelligen Gebiet den Krater des mit 30 Amp. belasteten 10 mm-Reinkohlebogens verwenden, muß auch die Frage der Energieverteilung dieser Lichtquelle kurz behandelt werden.

Die seit Lummer¹⁾ weit verbreitete Behauptung, daß die Strahlung des Reinkohlekraters in einem weiten Belastungsbereich konstant und seine Temperatur gleich der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs bei Atmosphärendruck sei, wurde von uns²⁾ durch neue Messungen wenigstens für Reindochtkohlen widerlegt. Nach diesen Messungen ist der Gang der Strahlungsdichte mit der Belastung erheblich vom Material der Positivkohle abhängig, doch wachsen bei den handelsüblichen Reinkohlen (Docht der Positivkohle aus Kohlepulver mit Bindungs- und Beruhigungsmitteln) Leuchtdichte und Kratertemperatur mit steigender Belastung, bis das einsetzende Zischen eine weitere Beobachtung verhindert, ohne daß bereits die Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs erreicht wäre (vgl. auch Abschnitt 6!). Messungen der spektralen Energieverteilung am Reinkohlebogen verschiedener Belastung haben nun eine neue Bestätigung dieser unserer Auffassung erbracht, indem sie eine Verschiebung des Energiemaximums mit der Stromstärke ergaben, der nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz eine Zunahme der Kratertemperatur mit der Stromstärke entspricht²⁾.

Nach den genauesten zur Zeit vorliegenden Messungen beträgt die höchste vor Einsetzen des Zischens mit reinsten Graphitkohlen erreichbare schwarze Kratertemperatur 3810°K und damit die höchste wahre Kratertemperatur etwa 4000°K . Diese Angabe wurde kürzlich von zwei verschiedenen Seiten bestätigt^{3) 4)}, wobei von der einen⁴⁾ zusätzlich festgestellt wurde, daß die maximale schwarze Kratertemperatur der handelsüblichen Reinkohlen etwa 3700°K beträgt. Wir verwenden, wie in Abschnitt 2 erwähnt, die 10 mm-Reinkohle Marke „Mira“ der Ringsdorff-Werke. Daß deren Energie in dem nicht durch Bandenstrahlung gestörten Bereich bei der maximal zulässigen Belastung von 30 Amp. tatsächlich der eines schwarzen Strahlers von 3700°K entspricht, konnten wir dadurch nachweisen, daß wir bei unseren Monochromatormessungen an Graphitkohlen maximale schwarze Temperaturen fanden, die die der „Mira“, wie erforderlich, gerade um 100° überstiegen.

Wir haben, weil wir ein leicht reproduzierbares Strahlungsnormal hoher Intensität benötigten, in Übereinstimmung mit verschiedenen Autoren

¹⁾ O. Lummer, Die Verflüssigung der Kohle, Braunschweig 1914. —

²⁾ W. Finkelburg, ZS. f. techn. Phys. **21**, 311, 1940; vgl. auch die Messungen über die entsprechende Stromstärke-Abhängigkeit des Farbenindex der Kraterstrahlung: W. Finkelburg, Kintotechnik **23**, 16, 1941. — ³⁾ N. K. Chaney, V. C. Hamister u. S. W. Glass, Trans. electrochem. Soc. **67**, 201, 1935; vgl. auch H. G. McPherson, Journ. opt. Soc. Amer. 1940, Mai-Heft. —

⁴⁾ P. Lucas, Arcos **17**, 2036, 1939.

angenommen, daß im *ganzen* Spektralgebiet zwischen 5000 und 13000 Å die Strahlung unserer Mira durch die Planck-Kurve von 3700° gegeben ist. Damit befinden wir uns aber in Widerspruch zu anderen Literaturangaben, da im Schrifttum der Reinkohlekrater zwar einmal als schwarzer Strahler von 3700° K, andererseits aber auch als grauer Strahler der Temperatur 3900° K mit einem Absorptionsvermögen 0,80 bezeichnet wird. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden, sich natürlich widersprechenden Angaben durch eine exakte Messung der Energieverteilung über einen sich bis ins Ultrarot erstreckenden Spektralbereich scheint daher dringend erforderlich.

4. Die spektrale Energieverteilung der Beck-Bogen-Strahlung.

Als Ergebnis unserer Messungen zeigt Fig. 3 die mittlere Energieverteilung S_λ der Beck-Bogen-Strahlung, gemessen an der 7 mm-RW Sola Effekt 134 bei der Normalbelastung von 50 Amp. 35 Volt und der höchsten noch einigermaßen flackerfreien Belastung von 75 Amp. bei 50 Volt. Zum Vergleich ist (unterste Kurve) die Reinkohlestrahlung miteingezeichnet. Die Kurven beziehen sich, wie in Abschnitt 2 bereits erwähnt, auf die Strahlung der Kratermitte, also des Ortes höchster Temperatur. Arbeitet man ohne Abbildung auf dem Eintrittsspalt, untersucht also die mittlere Bogenstrahlung, so liegen die Kurven der Energieverteilung der Beck-Bogen-Strahlung, bei etwa gleichem Verlauf im kurzwelligen Gebiet, im Ultrarot etwa 20 bis 30% höher. Das ist verständlich, weil nun die Randgebiete von Krater und Anodenflammenplasma mit ihrer geringeren Temperatur zur Strahlung beitragen. Zu den Kurven, die Mittelwerte aus etwa 100 Einzelregistrierungen sind, sind zum Vergleich die Planck-Kurven eingezeichnet, deren Maxima bei den gleichen Wellenlängen liegen wie die Energiemaxima der Beck-Bogen-Strahlung; dabei sind die Ordinaten dieser Planck-Kurven in dem in der Figurenunterschrift angegebenen Maßstab so verkleinert, daß ihre Maximalwerte mit denen der Beck-Bogen-Strahlung übereinstimmen.

Auf die Folgerungen, die sich aus den Kurven Fig. 3 für das Temperaturproblem beim Beck-Bogen ziehen lassen, gehen wir im nächsten Abschnitt näher ein. Hier sei nur noch erwähnt, daß nach den Kurven das recht steile Maximum der Energieverteilungen genau in das sichtbare Spektralgebiet fällt, woraus der gute lichttechnische Wirkungsgrad des Beck-Bogens (bis zu 80 Hlm/Watt) verständlich wird. Die Tatsache, daß die Energiemaxima auf der kurzwelligen Seite des Maximums der Augenempfindlichkeit ($\lambda \sim 5500$ Å) liegen, ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung; daß das Beck-Bogen-Licht bläulich empfunden und gemessen (vgl. V, S. 354) wird. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die

Energieverteilung des hochbelasteten Beck-Bogens (Fig. 3, Kurve 75 Amp.) im untersuchten Bereich eine ganz auffallende Ähnlichkeit mit der mittleren Energieverteilung der Sonnenstrahlung¹⁾ zeigt.

Die bisher hier untersuchte Strahlung des Beck-Bogen-Kraters setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der Strahlung des glühenden Krater-

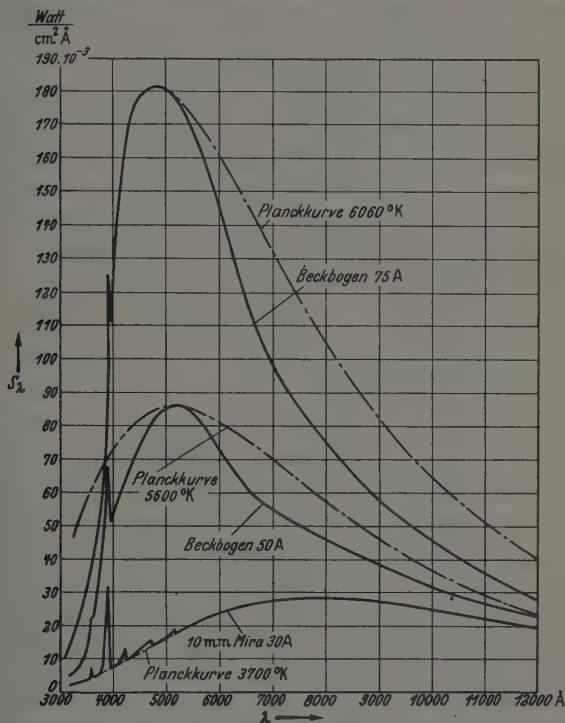


Fig. 3. Mittlere Energieverteilung der Strahlung des Beck-Bogen-Kraters (7 mm-Bogen) bei zwei Belastungen mit der Reinkohle-Kraterstrahlung als Vergleich. Strichpunktiert sind die Planck-Kurven eingezeichnet, deren Maxima mit denen der gemessenen Kurven übereinstimmen. Entsprechend dem geringeren Absorptionsvermögen der Bogenstrahlung sind die Ordinaten der Planck-Kurven im Maßstab 1:0,53 (obere Kurve) bzw. 1:0,38 (untere Kurve) verkleinert.

grundes, der der nur etwa $\frac{1}{10}$ mm dicken, den Kratergrund bedeckenden Dampfschicht des eigentlichen Anodenfallgebiets und drittens der Strahlung

¹⁾ Vgl. W. Finkelburg, *Kontinuierliche Spektren*. Berlin, Springer, 1938, Abb. 97, S. 282.

des nach Aufheizung im Anodenfallgebiet unter Abkühlung abströmenden Anodenflammenplasmas. Da die beiden ersten Beiträge wegen ihrer engen räumlichen Nachbarschaft experimentell nicht getrennt werden können, können wir nur aus der geringen Intensität des kontinuierlichen Spektrums zwischen den Linien und aus der bekannten oberen Grenze der Temperatur

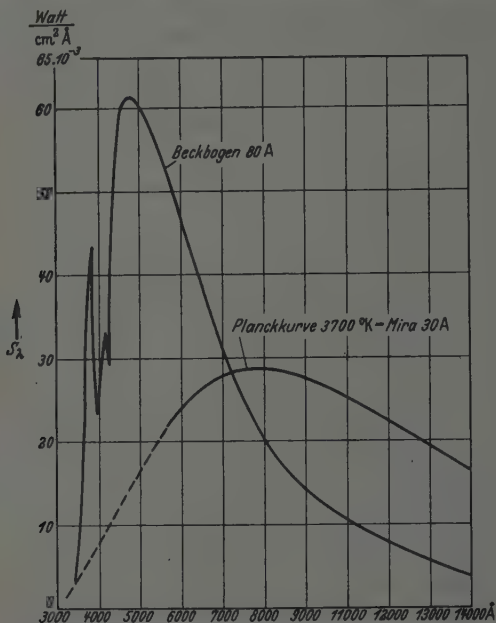


Fig. 4. Mittlere absolute Energieverteilung der Strahlung einer 7 mm dicken Anodenflammschicht dicht vor dem Beck-Bogen-Krater mit der Reinkohle-Kraterstrahlung als Vergleich.

des Kratergrundes schließen, daß der Anteil 1 zur Beck-Krater-Strahlung jedenfalls im sichtbaren Gebiet vernachlässigbar klein ist. Dieser Schluß wird bestätigt durch die direkte Untersuchung des dritten Anteils.

Zur Messung der Emission des Anodendampfstrahls allein wurde die Anodenflamme des 80 Amp.-Bogens quer auf dem Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Der Strahler bestand in diesem Falle also aus einer etwa 7 mm dicken Schicht des vom Krater abströmenden Anodenmaterialdampfes. Seine Energieverteilung zeigt, wieder in absolutem Maß und mit dem Vergleich der Reinkohlekraterstrahlung, Fig. 4. Im kurzwelligen Gebiet tritt erwartungsgemäß die CN-Bandenstrahlung, von der sich in den Kurven der Fig. 3 nur die Hauptbande noch heraushob, in sehr

verstärktem Maße hervor. Das Maximum der weiteren, durch den Monochromator wieder ausgeglichenen Linienstrahlung des Dampfes liegt gegenüber der 75 Amp.-Kurve des Kraters nur wenig nach langen Wellen verschoben und zeigt, daß nur eine geringe Abkühlung bereits stattgefunden hat. Nach langen Wellen zu fällt die Strahlungsintensität, verglichen mit den Kurven Fig. 3, dagegen sehr schnell ab; in diesem Gebiet dürfte also die Strahlung des festen Kratergrundes bereits von Bedeutung sein. Auffallend ist die die Reinkohlekraterstrahlung um ein Mehrfaches übertreffende Dampfstrahlung im sichtbaren Gebiet trotz nur 7 mm Schichtdicke; sie steht in guter Übereinstimmung mit der in II, S. 570 mitgeteilten hohen Leuchtdichte der Dampfschicht von 35000 bis maximal 50000 Stilb.

Zum Schluß sei erwähnt, daß nach unseren Messungen an Beck-Kohlen verschiedener Zusammensetzung die Kurven Fig. 3 und 4 wohl als Normalkurven der Beck-Bogen-Strahlung für die angegebene Belastung gelten können, daß sie sich direkt aber nur auf die RW Sola Effekt 194 beziehen.

5. Das Temperaturproblem beim Beck-Bogen.

Auf Grund unserer Energieverteilungsmessungen können wir auch zu exakteren Aussagen als bisher über die Temperatur des strahlenden Anodenflammenplasmas kommen.

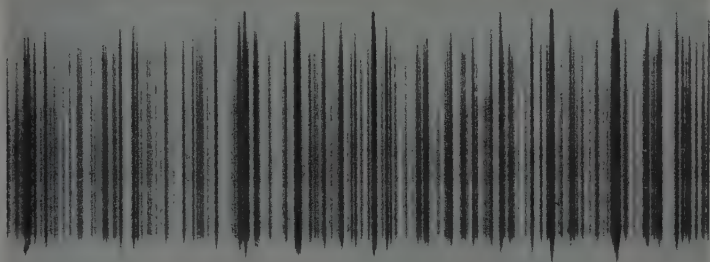


Fig. 5. Vergrößerter Ausschnitt aus dem mit einem 3 m-Konkavgitter aufgenommenen Beck-Bogen-Spektrum. Dispersion 1,4 Å/mm. Der nur 150 Å umfassende Ausschnitt zeigt die Liniendichte des Spektrums.

Der Beck-Bogen ist im strengen Sinne ein Selektivstrahler, da sein Spektrum (vgl. Fig. 5) aus einzelnen sehr scharfen Linien besteht. Diese sind aber so zahlreich und erfüllen mindestens den ganzen photographisch erfäßbaren Spektralbereich so gleichmäßig, daß der Beck-Bogen für die

meisten Zwecke als quasi-kontinuierlicher Strahler angesehen werden darf. Das strahlende Plasma befindet sich auch nicht überall im thermischen Gleichgewicht, da im Anodenfallgebiet die Elektronentemperatur die Gastemperatur um ein Vielfaches übersteigt. Aber das Anodenfallgebiet ist gegenüber der Ausdehnung der strahlenden Dampf Wolke mit 0,1 mm gegenüber einigen cm sehr klein, und im übrigen Plasma dürfen wir jedenfalls lokal thermisches Gleichgewicht annehmen. In Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt die Energieverteilung der Beck-Bogen-Strahlung nach Fig. 3 eine deutliche Ähnlichkeit mit den Planck-Kurven des schwarzen Strahlers, und es ist daher physikalisch berechtigt, die für schwarze und graue Strahler geltenden allgemeinen Gesetze mit gebührender Vorsicht und Einschränkung auch auf den Beck-Bogen anzuwenden.

Tun wir das zunächst bezüglich des Zusammenhangs zwischen Energiemaximum und Temperatur mit dem Wienschen Gesetz

$$T_W = 0,288 \cdot 10^8 / \lambda_{max}, \quad (1)$$

so können wir zunächst als gesichertes Ergebnis feststellen, daß die Beck-Bogen-Temperatur — damit ist im folgenden stets die des strahlenden Plasmas gemeint! — im Gegensatz zu Angaben anderer Autoren mit der Strombelastung der Anode eindeutig zunimmt. Das folgt erstens aus dem gemessenen Anstieg der gleich noch zu besprechenden schwarzen Temperatur gemäß Arbeit II, Fig. 8, zweitens aus dem Anstieg des Farbindex mit der Stromstärke (V, Fig. 7) und drittens am deutlichsten aus der Verschiebung des Energiemaximums mit steigender Belastung nach kürzeren Wellenlängen nach Fig. 3 dieser Arbeit.

Wenden wir nun versuchsweise das Wiensche Gesetz auch quantitativ an, so folgen aus den Wellenlängen der Energiemaxima der Beck-Bogen-Strahlungen von 50 und 75 Amp. durch Einsetzen in Gleichung (1) „Wiensche“ Temperaturen T_W von 5600 bzw. 6060° K, die, da wir es sicher mit weitgehend thermischer Strahlung zu tun haben, von den wahren Gastemperaturen T_G nicht allzu verschieden sein sollten.

Nun ist klar, daß das Beck-Bogen-Plasma der Gastemperatur T_G nicht die aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz

$$S = \sigma \cdot T_G^4 \text{ Watt; } \sigma = 5,75 \cdot 10^{-12} \text{ Watt/Grad}^4 \quad (2)$$

für einen schwarzen Strahler dieser Temperatur folgende Energie $S(T_G)$ ausstrahlen kann, sondern nur einen Bruchteil α dieser Energie, da die zwischen den einzelnen Spektrallinien liegenden Spektralgebiete zur

Strahlung wenig beitragen und auch nicht alle Linien „schwarz“ sind, d. h. die der Planck-Kurve T_g entsprechende Intensität besitzen. Wir haben also

$$S_{Beckb.} = a \cdot \sigma \cdot T_g^4 = \sigma \cdot T_s^4. \quad (3)$$

Hierin ist T_s die auf die Gesamtstrahlung bezogene mittlere schwarze Temperatur der Beck-Bogen-Strahlung, d. h. die Temperatur eines schwarzen Strahlers, der insgesamt ebensoviel Energie emittiert wie der Beck-Bogen, während man a — hier in übertragenem Sinne! — als das mittlere Absorptionsvermögen des Strahlers bezeichnet. In Arbeit II, Fig. 8, haben wir aus Messungen der Gesamtstrahlung des Beck-Bogens mittels der Thermo-säule schon T_s -Werte bestimmt; wir entnehmen diesen Messungen bzw. späteren Ergänzungsmessungen die in Tabelle 1 aufgeführten Werte $T_s = 4300$ bzw. 5100° für den 7 mm-Bogen bei 50 und 75 Amp., auf die wir unsere Diskussion beschränken wollen.

Aus unseren Energieverteilungskurven können wir nun ganz unabhängig neue T_s -Werte ermitteln. Da diese Energiemessungen sich aber nur auf den Wellenlängenbereich 3500 bis 12000 Å beschränken, haben wir zunächst aus dem Planckschen Gesetz durch graphische Integration zwischen den Grenzen 3500 und 12000 Å den Zusammenhang zwischen der in diesem Bereich emittierten Strahlung S' und der Temperatur bestimmt und an Stelle des für die gesamte Strahlung (Grenzen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$) gültigen Stefan-Boltzmann-Gesetzes (2) die Beziehung

$$S' = 6,1 \cdot 10^{-15} \cdot T^{4,63} \text{ Watt/cm}^2 \quad (4)$$

erhalten. Durch graphische Integration unserer Energieverteilungskurven Fig. 3 für den 50- und 75 Amp.-Bogen erhielten wir die experimentellen S' -Werte 422 und 767 Watt/cm² und damit aus Gleichung (4) die sich auf den von uns erfaßten Spektralbereich beziehenden mittleren T_s -Werte 4330 und 4930° K. Die Übereinstimmung mit den aus II, Fig. 8 entnommenen, aus ganz andersartigen Messungen stammenden Werten ist beim 50 Amp.-Bogen ausgezeichnet, weniger beim 75 Amp.-Bogen, wo der in II gemessene Wert infolge starker Bogenschwankungen schon mit erheblichem Fehler behaftet sein kann. Die Übereinstimmung spricht aber für die allgemeine Richtigkeit unserer T_s -Werte.

Aus dem Vergleich der aus Fig. 3 durch Planimetrierung erhaltenen experimentellen S' -Werte mit den für die Wienschen Temperaturen T_w nach Gleichung (4) errechneten, haben wir nun auch die Möglichkeit,

experimentelle Werte für das mittlere Absorptionsvermögen a nach Gleichung (3) zu berechnen, denn es ist ersichtlich

$$a = S'_{exp.}/S' (T_W). \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Werte erhalten wir

$$a \text{ (50 Amp.)} = 0,32, \quad (6)$$

$$a \text{ (75 Amp.)} = 0,42. \quad (6a)$$

Aus (6) und (6a) sehen wir zunächst das interessante Ergebnis, daß das Absorptionsvermögen mit der Belastung zunimmt, die Strahlung im Mittel also „schwärzer“ wird. Weiter sei erwähnt, daß wir stets von einem *mittleren* Absorptionsvermögen reden, weil der Vergleich der experimentellen Kurven Fig. 3 mit den entsprechenden Planck-Kurven gleicher Wienscher Temperatur zeigt, daß das Absorptionsvermögen von der Wellenlänge abhängig ist; der Beck-Bogen ist also kein „grauer“ Strahler.

Mittels der experimentellen a -Werte (6) und (6a) können wir nun aus unseren experimentellen T_s -Werten von Arbeit II neue Werte der Gastemperatur T_G ausrechnen, da nach Gleichung (3) für diese gilt

$$T_G = \sqrt[4]{T_s^4/a}. \quad (7)$$

Wir erhalten so die T_G -Werte 5720° (50 Amp.) und 6330° K (75 Amp.), die mit den T_W -Werten in befriedigender Übereinstimmung stehen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Werte der schwarzen und der wahren Temperatur. In III, S. 738, haben wir bereits den Versuch gemacht, aus dem Spektrum einen Wert des Absorptionsvermögens abzuschätzen und aus dem für die 9 mm-Kohle gemessenen Maximalwert $T_s = 6000^\circ$ nach Gleichung (7) die Gastemperatur T_G abzuschätzen. Der dort bestimmte Wert $T_G = 8000^\circ$ ist zu hoch, weil das Absorptionsvermögen zu klein eingesetzt und der höchste bisher überhaupt erreichte T_s -Wert benutzt wurde; für ihn würden wir jetzt 7450° erhalten.

Tabelle 1. Schwarze und wahre Temperaturen des strahlenden Beck-Bogen-Plasmas.

	7 mm RW Sola Effekt 134	
	50 Amp.	75 Amp.
T_s gemessen Arbeit II.....	4300° abs.	5100° abs.
T_s berechnet nach Gleichung (8)	4330° abs.	4930° abs.
$T_G = T_W$ nach Fig. 3 bzw. Gleichung (1)	5600° abs.	6060° abs.
T_G berechnet nach Gleichung (3)	5720° abs.	6330° abs.
Mittl. Absorptionsvermögen a	0,32	0,42

6. Die Energieverteilung der Strahlung des Homogenkohle-Hochstrombogens.

Die Energieverteilung für den stark zischenden Homogenkohle-Hochstrombogen wurde an einer 7 mm-Positivkohle RW Gamma S bei der hohen Belastung von 75 Amp. gemessen; das Ergebnis einer Mittelbildung aus etwa 30 Einzelregistrierungen zeigt Fig. 6 wieder im absoluten Maß

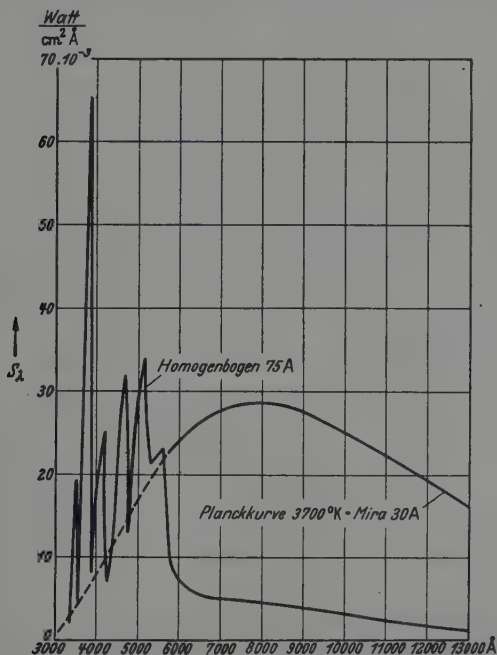


Fig. 6. Mittlere Energieverteilung der Strahlung eines 7 mm-Homogenkohle-Hochstrombogens mit der Reinkohlekraterstrahlung als Vergleich. Aus dem rechten Teil der oberen Kurve folgt der neue Wert der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs.

mit dem Vergleich des Reinkohlekraters. Im ganzen kurzwelligen Spektralgebiet bis zum Gelb hin ist der Kurvencharakter ausschließlich durch die Banden des CN und C_2 bestimmt, worauf bei den Leuchtdichtemessungen in II bereits hingewiesen wurde. Wegen der Frage der Stabilität dieser Moleküle trotz der hohen Temperatur vgl. ZS. f. physikal. Chem. (B) 49, 297, 1941.

Auffallend aber ist, daß auch in dem gesamten durch Bandenstrahlung nicht gestörten langwelligen Spektralgebiet der Homogenkohle-Hochstrom-

bogen erheblich mehr Energie ausstrahlt als der schon hoch belastete Reinkohlebogen der schwarzen Temperatur 3700°. Berechnet man nun nach der Planckschen Formel die der langwelligen Strahlung gemäß Fig. 6 entsprechende schwarze Temperatur, so erhält man

$$T_s = 3900^\circ \text{ K.}$$

Die Planck-Kurve dieser Temperatur ist in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet, und man sieht, daß der gemessene Verlauf der Energiestrahlung im langwelligen Gebiet dieser theoretischen Kurve sehr genau folgt. Der Homogenkohle-Hochstrombogen emittiert also im langwelligen Gebiet Strahlung der schwarzen Temperatur 3900°. Diese Temperatur liegt um rund 100° über der höchsten bisher gemessenen schwarzen Temperatur eines Kohlebogenkraters und bestätigt damit unsere schon länger vertretene Ansicht ¹⁾, daß die vor Einsetzen des Zischens erreichbare maximale Kratertemperatur entsprechend $T_s = 3810^\circ \text{ K}$ nicht mit der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs identisch ist. Diese errechnet sie vielmehr aus $T_s = 3900^\circ \text{ K}$ unter Zugrundelegung eines Absorptionsvermögens der Kohle von 0,80 (vgl. Abschnitt 3) zu mindestens:

Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs $> 4120^\circ \text{ K}$.

Daß dieser Wert trotz der stürmischen Anodenverdampfung nicht der Verdampfungstemperatur gleichzusetzen, sondern als ihr Mindestwert anzusehen ist, folgt aus der von Weizel und Fassbender ²⁾ kinemato-graphisch festgestellten Tatsache, daß nicht die gesamte Anodenstirnfläche stets gleichzeitig verdampft und die Verdampfungstemperatur besitzt, sondern nur ein relativ kleiner sich schnell auf der Anodenoberfläche hin und her bewogender Brennfleck.

Da nach unseren Vorstellungen die langwellige Strahlung des Homogenkohle-Hochstrombogens der Kratertemperatur entsprechen soll, darf Dampfstrahlung an ihr nicht beteiligt sein. Zur Untersuchung dieser Frage wurde daher wie beim Beck-Bogen auch beim Homogenkohle-Hochstrombogen die spektrale Energieverteilung des von der Positivkohle abströmenden Anodendampfplasmas allein durch seitliche Abbildung der Anodenflamme auf dem Eintrittsspalt des Monochromators untersucht. Das Ergebnis zeigt Fig. 7. Man sieht, daß in der Tat die wesentliche Emission des Plasmas im Ultraviolett und sichtbaren Gebiet liegt und aus den Banden des CN und C₂ besteht, während im Ultrarot nur eine schwache Strahlung emittiert

¹⁾ W. Finkelnburg, ZS. f. techn. Phys. 21, 311, 1940. — ²⁾ W. Weizel u. J. Fassbender, ebenda 21, 391, 1940.

wird, deren Intensität zudem beim Brennen verschiedener Kohlen in viel stärkerem Maße schwankt als die der übrigen Strahlung. Wir schreiben diese langwellige Strahlung den durch Abschleudern von der Anode ent-

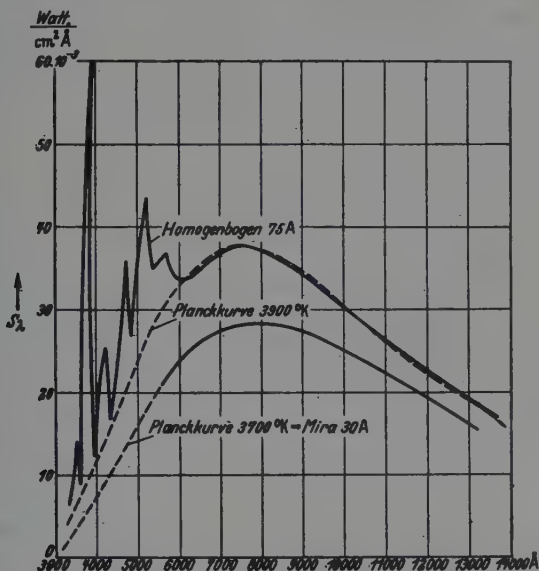


Fig. 7. Mittlere Energieverteilung der Strahlung einer 7 mm dicken Anodenflammen-Schicht dicht vor dem Krater des Homogenkohle-Hochstrombogens mit der Reinkohle-Kraterstrahlung als Vergleich.

standenen kleinen festen glühenden Kohlepartikeln zu, die in der Anodenflamme auf etwa die Verdampfungstemperatur erhitzt werden (vgl. auch III, S. 745).

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird eine Doppelmonochromator-Anordnung zur Messung der absoluten spektralen Energieverteilung von Lichtquellen mit den Einzelheiten der absoluten Eichung beschrieben und dabei auf das Problem der Energieverteilung der Reinkohlekraterstrahlung hingewiesen.
2. Es wurde die spektrale Energieverteilung der Beck-Bogen-Strahlung, und zwar Krater- und Flammenstrahlung gesondert, gemessen, erstere bei zwei verschiedenen Belastungen (Fig. 8 und 4).
8. Aus den Energieverteilungskurven wurden Werte für die absolute Temperatur, die schwarze Temperatur und das mittlere Absorptionsvermögen

des strahlenden Dampfes ermittelt (Tabelle 1). Sie sind in guter Übereinstimmung mit früheren Abschätzungen und Messungen.

4. Die spektrale Energieverteilung der Krater- und Flammenstrahlung des Homogenkohle-Hochstrombogens wurde gemessen (Fig. 6 und 7). Die Kraterstrahlung entspricht nach Abzug der intensiven CN- und C₂-Bandenstrahlung genau der eines schwarzen Strahlers von 3900° abs.

5. Aus dieser Messung folgt als Mindestwert für die Sublimationstemperatur des Kohlenstoffs bei Atmosphärendruck der neue Wert von 4120° abs.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Herrn Prof. Rau danken wir für sein stetes Interesse, Frau Dr. Thomas-Schubert sowie den Herren Schuh und Steigerwald für ihre Hilfe bei Versuchen und Auswertung. Unser Dank gilt weiter den Ringsdorff-Werken K.-G., Mehlem a. Rh., sowie den Herren Prof. Konen, Bad Godesberg, und Dr. Neukirchen, Mehlem a. Rh., für zahlreiche Diskussionen und Anregungen:

Darmstadt, den 1. September 1941.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Die Bestimmung der Lebensdauer metastabiler Anregungszustände des Neons aus Reststrommessungen in Glimmentladungen.

Von **Arnulf Hoffmann** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1942.)

Restströme, die nach dem Verlöschen von Glimmentladungen in Neon und Ne-Ar-Gemischen auftreten, werden auf metastabile Anregungszustände zurückgeführt und zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer dieser Zustände herangezogen. Die Druckabhängigkeit zeigt, daß die Lebensdauer im wesentlichen durch die Diffusion zu den Wänden und Elektroden begrenzt ist. Die gas-kinetische Vernichtung tritt gegenüber der Diffusion, obwohl Lebensdauern bis zu 0,3 Sekunden erreicht werden, nicht in Erscheinung. Abschätzungen über den Wirkungsquerschnitt der metastabilen Anregungszustände sowie über die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Argons beim Stoß mit Neonatomen, die sich im metastabilen Zustand befinden, werden durchgeführt.

1. Einleitung.

In seiner Arbeit über die stromdichtebegünstigte Entladung hat Schade¹⁾ die Bedeutung der metastabilen Anregungszustände für den Aufbau der Townsend-Entladung in Edelgasen hervorgehoben. Seine Überlegungen führten ihn dabei zur Annahme eines neuen Elementarprozesses: Ionisierung eines im metastabilen Zustand befindlichen Atoms beim Zusammenstoß mit einem zweiten, ebenfalls metastabilen Atom. Somit gewann die Frage nach der Lebensdauer und insbesondere nach den Vorgängen, welche zur Vernichtung der metastabilen Anregungszustände führen, erneutes Interesse.

Bisher wurde die Lebensdauer metastabiler Anregungszustände auf zwei Arten bestimmt. 1. aus der Wiederrzündung eines Wechselstrombogens, dessen Spannung so niedrig gewählt war, daß gerade nur metastabile Zustände ionisiert werden konnten. 2. aus der Absorption von Linien, die den metastabilen Zustand als Grundzustand haben²⁾. Übereinstimmend zeigen diese Versuche, daß die natürliche, durch den Übergang

¹⁾ R. Schade, ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938. — ²⁾ Die Versuche liegen schon länger zurück. Eine zusammenfassende Darstellung sowie Literaturhinweise findet man daher im Artikel von W. de Groot und F. M. Penning im Handbuch für Physik XXIII, 1, S. 167 ff., 1933.

strom lädt den Kondensator C auf (max. um 8 Volt), dessen Spannung und somit auch Ladung am Wulfschen Fadenelektrometer E abgelesen werden kann. Es wird also nicht direkt der Reststrom i , sondern das Integral von i über die Zeit $t \dots \infty$ gemessen.

Die Zeitdauer zwischen den Stromunterbrechungen bei S_1 und S_2 war veränderlich. Auf einem Grammophonmotor liefen zwei Nockenscheiben, welche je einen Kontakt öffneten. Durch Verdrehung der oberen Scheibe ließen sich Schaltzeiten von $2 \cdot 10^{-3} \dots 0,5$ sec einstellen. Für kürzere Zeiten wurden daneben zwei durch Stromtore gesteuerte Relais benutzt. Geeicht wurde die Schaltapparatur durch Kondensatoraufladung.

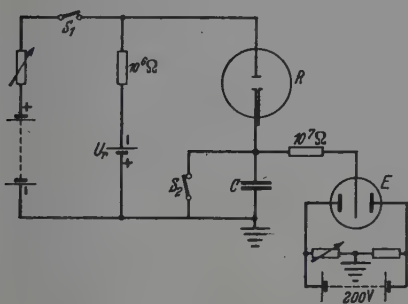


Fig. 2. Schaltbild.

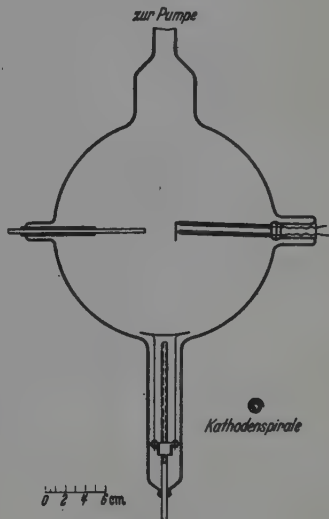


Fig. 3. Versuchsrohr.

Vorversuche deuteten darauf hin, daß die metastabilen Anregungszustände zum größten Teil durch Diffusion zu den Wänden und Elektroden vernichtet werden. Es wurde daher ein Versuchsrohr mit großen Wandabständen und kleinen Elektroden gebaut. Fig. 3 gibt ein Bild der geometrischen Verhältnisse. Die Kathode (Anode für den Reststrom) bestand aus einer Flachspirale, die aus 0,4 mm Wolframdraht gewickelt war. Ein 4 mm starker Nickelstab diente als Anode. Eine dritte Elektrode aus Nickelblech (Durchmesser 50 mm) ließ sich mit Hilfe eines Magneten dicht an die Entladungsstrecke herandrehen. Hiermit sollte der Einfluß des Wandabstandes untersucht werden¹⁾.

¹⁾ Die mit Hilfselektrode durchgeführten Messungen entsprachen zwar qualitativ den Erwartungen, ließen sich jedoch quantitativ nicht auswerten. Es wird daher im folgenden nicht mehr darauf eingegangen.

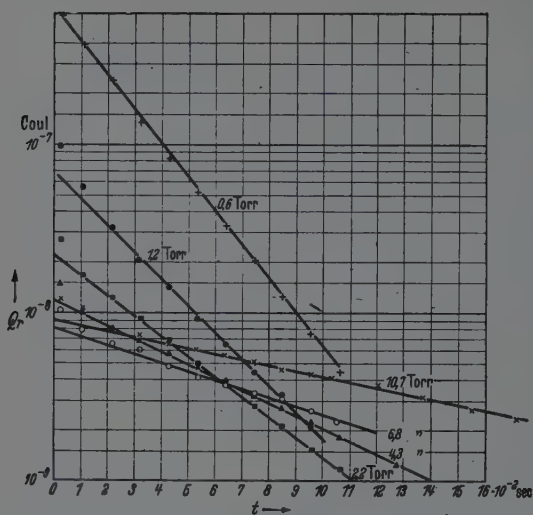


Fig. 4. Restladung Q_r in Abhängigkeit von der Schaltpause t in reinem Neon (Stromstärke der vorübergehenden Entladung $i_a = 1,0 \text{ mA}$ bzw. $1,5 \text{ mA}$ bei $10,7 \text{ Torr}$).

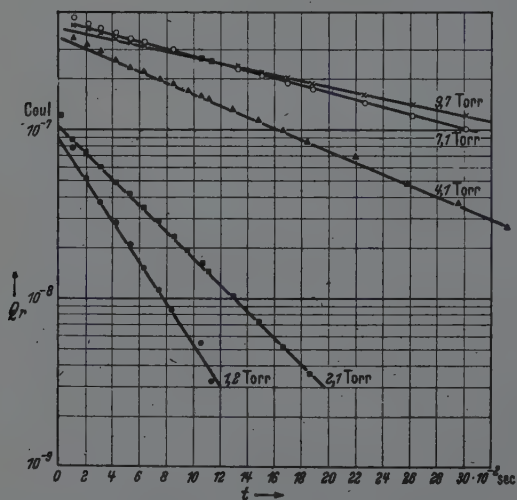


Fig. 5. Restladung $Q_r = f(t)$ in Ne mit $1,2 \cdot 10^{-3} \% \text{ Ar}$ (Entladungstromstärke $i_a \approx 1 \text{ mA}$).

Nachdem die Metallteile vor dem Einbau im Vakuumofen geglüht waren, wurde das Rohr etwa 4 Stunden bei 480° ausgeheizt und schließlich die Wolframspirale noch einmal auf Weißglut gebracht. Zur Gasreinigung ¹⁾ war zwischen Rohr und Kühlfalle eine Kugel angeblasen, in der durch Verdampfung ein spiegelnder Bariumniederschlag ²⁾ erzeugt wurde.

Zunächst wurden nun die Restladungen $Q_r = \int_0^{\infty} i_r dt$ in Abhängigkeit von der Schaltzeit t gemessen. Durch Änderung des Druckes erhält man verschiedene Abklingkurven (Fig. 4 reines Neon, Fig. 5 Neon mit $10^{-3}\%$ und Fig. 6 mit $0,1\%$ Argonbeimischung). Soweit die Kurven geradlinig

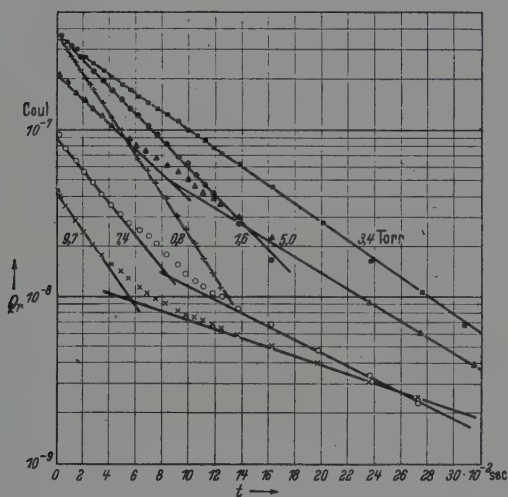


Fig. 6. Restladung $Q_r = f(t)$ in Neon mit $0,14\%$ Ar (Entladungsstromstärke $i_a = 0,5$ mA).

verlaufen, zeigen sie, daß Q_r und somit auch der Reststrom i_r exponentiell abklingen. Aus der Neigung der Geraden kann man die Halbwertszeiten T , d. h. diejenigen Zeiten, in der die Restladungen auf die Hälfte gesunken sind, entnehmen. Sie sind in Fig. 7 in Abhängigkeit vom Gasdruck p aufgetragen. Die mittlere Lebensdauer der metastabilen Anregungszustände stimmt bis auf einen Proportionalitätsfaktor mit der Halbwertszeit der Restströme überein.

¹⁾ Neon und Argon „spektralrein“ von der Firma Griesogen. — ²⁾ F. M. Penning, Physica 3, 515, 1936.

III. Deutung der Ergebnisse.

A. Die Natur des Reststromes. Für die Entstehung des Reststromes könnte man folgende Möglichkeiten ins Auge fassen:

1. Ionen.
2. Eine als Nachwirkung der Entladung auftretende spontane Elektronenemission ¹⁾.
3. Metastabile Anregungszustände.

Restionen im Gas scheiden nach Berechnungen über die Laufzeit, die eine um Größenordnungen kleinere Abklingkonstante ergeben, aus. Der Einfluß einer Ionenschicht auf der Kathode, wie sie A. J. Rothe ²⁾ bei seinen Versuchen vermutet, wurde von vornherein durch die Umpolung der Restspannung (Fig. 2) ausgeschlossen.

Um die als Nachwirkung von Gasentladungen auftretende spontane Elektronenemission kann es sich ebenfalls nicht handeln. Aus der Paetow'schen Untersuchung geht eindeutig hervor, daß diese um mehrere Größenordnungen kleiner ist.

Der hier gemessene Nachstrom muß somit auf metastabile Anregungszustände, die aus der vorhergehenden Entladung herrühren, zurückgeführt werden. Allein durch diese kann auch das Anwachsen des Nachstromes um eine ganze Größenordnung bei Zugabe von geringen Argonprozent-sätzen gedeutet werden. Hier spielt nämlich der von Penning ³⁾ gefundene Effekt — Ionisierung eines Fremdgases durch Stoß metastabiler Anregungszustände des Hauptgases — eine entscheidende Rolle.

B. Ladungsträger erzeugende Prozesse. Zunächst sollen die Vorgänge untersucht werden, welche zur Erzeugung von Ladungsträgern führen. Hierfür kommen in Betracht:

1. Elektronenauslösung aus der Kathode (linearer Effekt).
2. Stöße zweier metastabiler Atome gegeneinander (quadratischer Effekt).
3. Ionisation von Beimengungen, insbesondere von Argon durch Stöße zweiter Art (linearer Effekt) ³⁾.

Die mittlere Lebensdauer τ stimmt, wie schon im Abschnitt II erwähnt wurde, bis auf einen Faktor mit der gemessenen Halbwertszeit überein. Dieser Proportionalitätsfaktor ist nun verschieden, je nachdem, welche von den drei Möglichkeiten für die Erzeugung der Ladungsträger des Reststromes angenommen werden muß.

¹⁾ H. Paetow, a. a. O. — ²⁾ A. J. Rothe, Phys. ZS. **31**, 520, 1930. —

³⁾ F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928; **57**, 723, 1929; Physica **10**, 47, 1930.

Im Falle 1 und 3 gilt bei einer exponentiell abklingenden Konzentration n der metastabilen Atome für den Nachstrom i_r

$$i_r \sim n = n_0 e^{-\frac{l}{\tau}}.$$

Im Falle 2 unter der Voraussetzung, daß die quadratischen Prozesse für die Begrenzung der Lebensdauer gegenüber anderen Vernichtungsmöglichkeiten nicht ins Gewicht fallen,

$$i_r \sim n^2 = n_0^2 e^{-2\frac{l}{\tau}}.$$

Darin bedeutet τ jedesmal die mittlere Lebensdauer der metastabilen Zustände. Aus den Abklinggeraden (Fig. 4 bis 6) entnimmt man nun die Zeit T , in der die Restladungen bzw. Nachströme auf den halben Wert gesunken sind. Für die linearen Prozesse 1 und 3 gewinnt man somit die Beziehung

$$\tau = \frac{T}{\ln 2}, \quad (1)$$

für den quadratischen Fall 2 hingegen

$$\tau = 2 \frac{T}{\ln 2}. \quad (2)$$

In reinem Neon ist nur zwischen 1 und 2 zu unterscheiden. Geht man nun zu Gemischen mit sehr geringen Argonzusätzen über, so steigt die gemessene Halbwertszeit T auf etwa den doppelten Wert (Fig. 7a), obwohl neue Vernichtungsmöglichkeiten hinzukommen¹⁾. Dies zwingt zu folgendem Schluß: In reinem Neon werden die Ladungsträger

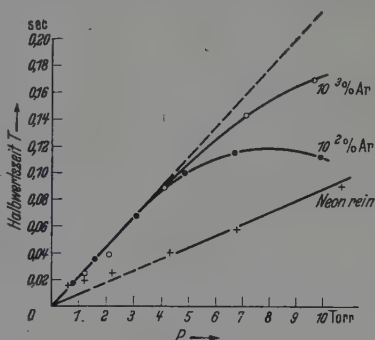


Fig. 7a.

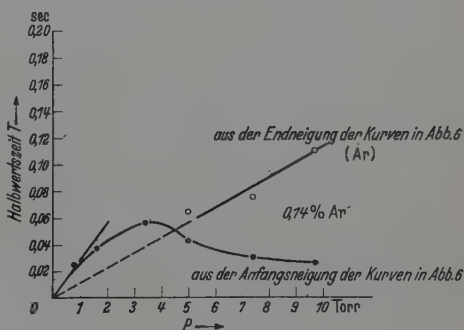


Fig. 7b.

Fig. 7a und 7b. Halbwertszeiten in Abhängigkeit vom Gasdruck p in Neon und Ne-Ar-Gemischen.

¹⁾ Wie man aus Fig. 7a sieht, treten Abweichungen bei Drucken unterhalb 1 Torr auf. Die Abweichungen können einerseits auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, die sich bei kleinen Drucken besonders leicht störend bemerkbar machen, andererseits darauf, daß bei diesen Drucken die freie Weglänge der Atome in die Größenordnung des Drahtdurchmessers der Kathodenspirale kommt (vgl. die Berechnung in Abschnitt IV).

durch den quadratischen, im Gemisch dagegen durch einen linearen Prozeß erzeugt. Hierbei kann es sich nur um den Prozeß 3 handeln, was sich ferner aus dem Anwachsen des Nachstromes bei geringen Argonzugaben ergibt. Die Annahme eines quadratischen Prozesses, wie sie von Schade gemacht wurde, erfährt somit eine Bestätigung.

C. Begrenzung der Lebensdauer. Für die Vernichtung eines metastabilen Anregungszustandes kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Übergang in den Grundzustand durch Ausstrahlung der verbotenen Linie (natürliche Lebensdauer).
2. Zusammenstöße mit Neon-Atomen.
3. Zusammenstöße metastabiler Atome gegeneinander.
4. Diffusion zur Wand und zu den Elektroden.
5. Ionisation von Verunreinigungen, deren Ionisierungsspannung unterhalb der Anregungsenergie des metastabilen Zustandes liegen (Penning-Effekt).
6. Übergang in einen normalen Anregungszustand durch Absorption eingestrahlt. Lichtes.

Aus der Druckabhängigkeit der Abklingkonstanten läßt sich nun erkennen, welcher von diesen Prozessen die Lebensdauer entscheidend begrenzt.

1. Die natürliche Lebensdauer der metastabilen Anregungszustände ließe einen druckunabhängigen Kurvenverlauf erwarten. Sie wird bei der beschriebenen Versuchsanordnung nicht erreicht. Aus Fig. 7a folgt nur [unter Berücksichtigung von (2)], daß die natürliche Lebensdauer des metastabilen Neons größer als 0,8 sec ist. Diese Lebensdauer ist bisher (bei Zimmertemperatur) in Laboratoriumsversuchen noch nicht erreicht worden. Aus dem Kurvenverlauf ist zu erwarten, daß sich bei höheren Drucken ohne Schwierigkeiten noch längere Zeiten erzielen lassen.

2. Beim Zusammenstoß eines metastabilen mit einem normalen Atom besteht die Möglichkeit der Energieübertragung. Wird dabei das angeregte Elektron vom s_5 - in den s_4 -Zustand gehoben, so bedeutet dies die Vernichtung der metastabilen Anregungsstufe ¹⁾, da der Übergang vom s_4 - in den Grundzustand durch Ausstrahlung sehr viel wahrscheinlicher ist als der rückläufige Vorgang $s_4 - s_5$. Eine reine Energiebetrachtung zeigt: Die Energiedifferenz $s_4 - s_5$ beträgt 0,05 e-Volt, die mittlere kinetische Energie der Neon-Atome bei 300° dagegen 0,088 e-Volt. Das heißt, es besitzt immerhin ein beachtlicher Bruchteil der stoßenden Teilchen eine hinreichende Energie. Da

¹⁾ Modernere Vorstellungen über diesen Vorgang bringt W. Pike, Phys. Rev. 53, 920, 1938.

nun die Stoßzahl proportional mit dem Druck wächst, müßte in diesem Falle die Lebensdauer mit zunehmendem Druck abnehmen¹⁾. Experimentell ergibt sich dagegen τ proportional p (in reinem Neon, Fig. 7a). Die Vernichtung durch thermische Stöße scheidet somit bei den hier beschriebenen Versuchsbedingungen aus, da sich auch bei hohen Drucken in reinem Neon keine Abweichung von der Proportionalität feststellen läßt.

3. Die gleichen Überlegungen über die Druckabhängigkeit gelten auch für die Stöße zweier im metastabilen Zustand befindlichen Atome gegeneinander. Sie fallen also für die Begrenzung der Lebensdauer nicht ins Gewicht. Bestätigt wird dies ferner durch den exponentiellen Charakter der Abklingkurven, da bei Überwiegen der quadratischen Prozesse eine andere Gesetzmäßigkeit erwartet werden müßte.

4. Eine weitere Möglichkeit für die Vernichtung der metastabilen Zustände ergibt sich beim Aufprall auf die Wände und Elektroden, zu denen hin die Teilchen diffundieren. Da der Diffusionsstrom mit wachsendem Druck abnimmt, gewinnt man für die Lebensdauer eine Abhängigkeit τ proportional p , wie sie sich auch aus dem Experiment ergibt (Fig. 7a, reines Neon). Also wird nach allen vorhergehenden Überlegungen die Lebensdauer der metastabilen Anregungszustände entscheidend allein durch die Diffusion zu den Wänden begrenzt²⁾.

5. Bei Zusatz von Argonatomen ergeben sich neue Vernichtungsmöglichkeiten (Penning-Effekt), die mit der Stoßzahl, d. h. mit dem Partialdruck des zugesetzten Argons steigen. Es überlagern sich hier also die durch Diffusion bedingte Gesetzmäßigkeit $\tau_D \sim p$ sowie die von der Stoßzahl abhängige Lebensdauer $\tau_{st} \sim 1/p$. Da immer die kürzere Lebensdauer entscheidet, überwiegt bei kleinen Drucken τ_D , bei größeren τ_{st} (s. Fig. 7a).

Bei größeren Argonzusätzen (0,14%) erhält man für höhere Drucke gebrochene Abklingkurven (Fig. 6). Es ist offenbar eine additive Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen:

$$a_1 e^{-\frac{t}{T_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{T_2}}.$$

Diese Kurven von Fig. 6 lassen sich z. B. deuten, wenn man einen Summanden mit dem kleineren T den metastabilen Zuständen des Neons, den zweiten denjenigen des Argons zuordnet. Für die metastabilen Anregungs-

¹⁾ Eine genaue Beziehung zwischen der Lebensdauer und dem Druck sowie der Übergangswahrscheinlichkeit $s_4 - s_1$ ist im Handbuch für Physik XXIII, 1, S. 168 zu finden. — ²⁾ Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Überlegungen von H. Büttner, die er bei der Deutung der Anfangscharakteristik von Townsendentladungen anstellte, überein. ZS. f. Phys. 111, 760, 1939.

zustände des Argons ist die Lebensdauer einzig durch Diffusion zur Wand begrenzt, während die des Neons bei hohen Drucken durch die Stöße mit den Argonatomen verkürzt wird. Man kann versuchen, die beiden Anteile qualitativ zu trennen, indem man die Anfangsneigung dem Neon, die Endneigung dem Argon zuschreibt ¹⁾ (Fig. 7b). Bei kleinen Drucken, bei denen auch für Neon die Diffusion entscheidend ist, sind die Kurven (Fig. 6) noch geradlinig. Da die metastabilen Anregungszustände des Argons allein durch quadratische Prozesse, die des Neons dagegen im wesentlichen durch lineare Prozesse zum Reststrom beitragen [und für Argon Gl. (2) $T = \frac{1}{2} \ln 2 \cdot \tau$, für Neon Gl. (1) $T = \ln 2 \cdot \tau$ zu berücksichtigen ist], wird es verständlich, daß die metastabilen Argonatome in diesem Druckgebiet noch nicht in Erscheinung treten.

6. Bei Einstrahlung von Neonlicht können die im metastabilen Zustand befindlichen Elektronen durch Absorption der entsprechenden Linien auf solche p -Zustände gehoben werden (vgl. Fig. 1), von denen ein stufenweiser Übergang in den Grundzustand möglich ist. Bei Absorption der Linie 6402 tritt dagegen reine Resonanz auf, d. h. aus dem p_0 -Zustand kann das Valenzelektron allein in den s_0 -Zustand durch Ausstrahlung derselben Linie zurückfallen. Versuche, die mit reinem Neon bei Einstrahlung durchgeführt wurden, zeigten eine kaum merkliche Verringerung der Lebensdauer. Es scheint also in überwiegendem Maße die Linie 6402 absorbiert zu werden ²⁾.

IV. Auswertung.

Bei der rechnerischen Behandlung des Problems geht man zur Vereinfachung von einer kugelsymmetrischen Anordnung aus (Fig. 8). Die innere Kugelfläche ($r = \varrho_1$) soll die Kathode ersetzen, die äußere ($r = \varrho_2$) dagegen der Wand entsprechen. Es wird angenommen, daß bei $r = \varrho_0$ in unmittelbarer Nähe der Kathode die metastabilen Anregungszustände erzeugt werden.

Die Konzentration $\nu(r, t)$ der metastabilen Anregungszustände werde nun allein durch folgende Vorgänge geändert:

1. Die Neubildung metastabiler Anregungszustände hört zur Zeit $t = 0$, also mit dem Öffnen des Schalters S_1 , auf, verschwindet somit für $t > 0$.
2. Beim Auftreffen auf die Wand soll jeder metastabile Anregungszustand vernichtet werden. Es diffundiert daher zur inneren und äußeren Wand ein Teilchenstrom, dessen Dichte Δ gegeben ist durch

$$\Delta = -D \frac{\partial \nu}{\partial r} = -\frac{1}{3} l \bar{v} \frac{\partial \nu}{\partial r}$$

(l = freie Weglänge, \bar{v} = mittlere Geschwindigkeit).

¹⁾ Die Trennung der beiden Anteile läßt sich um so besser durchführen, je genauer die Bedingung $T_1 \ll T_2$ und dazu $a_1 \gg a_2$ erfüllt ist. Dies trifft nur in geringem Maße zu. — ²⁾ Zu der gleichen Annahme kommt auch Schade (a. a. O.) bei der Deutung seiner Versuchsergebnisse.

3. Bei einem Zusammenstoß mit einem normalen Teilchen besteht die Wahrscheinlichkeit γ für die Vernichtung des metastabilen Anregungszustandes. Sei z die Zahl der sekundlichen Stöße eines Atoms im metastabilen Zustand, so werden im Intervall dt und im Volumenelement dV

$$\gamma z v(r, t) dV dt$$

metastabile Zustände vernichtet.

Es wird außerdem angenommen, daß sich vor der Zeit $t = 0$ ein stationärer Zustand ausgebildet hat, der jedesmal die gleichen Anfangsbedingungen liefert. In einer Kugelschale von der Dicke dr gibt somit

$$\text{die zeitliche Konzentrationsänderung } \frac{\partial v(r, t)}{\partial t}$$

$$4\pi r^2 dr \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(4\pi r^2 D \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr - \gamma z v 4\pi r^2 dr.$$

Eine Umformung führt zu der aus der Theorie der Wärmeleitung bekannten Differentialgleichung¹⁾

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{D}{r} \cdot \frac{\partial^2 (rv)}{\partial r^2} - \gamma z v. \quad (3)$$

Der Ansatz $r \cdot v(r, t) = R(r) \cdot T(t)$ führt zur Lösung

$$v(r, t) = \frac{1}{r} \sum_{\lambda=1}^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_{\lambda}}} a_{\lambda} \sin \alpha_{\lambda} (r - \varrho_1), \quad (4)$$

darin bedeutet $\alpha_{\lambda} = \sqrt{\frac{1}{D} \left(\frac{1}{\tau_{\lambda}} - \gamma z \right)}$, ferner liefert die Randbedingung

$$v(\varrho_1) = v(\varrho_2) \equiv 0, \quad \frac{1}{\tau_{\lambda}} = \frac{\lambda^2 \pi^2}{(\varrho_2 - \varrho_1)^2} D + \gamma z.$$

Die Berechnung der Koeffizienten a_{λ} aus der stationären Konzentrationsverteilung zur Zeit $t = 0$ ist nicht notwendig, da die Konstanten τ_{λ} , die hier allein interessieren, unabhängig von der Anfangsverteilung herauskommen. Die Lösung (4) zeigt, daß die Konzentration nicht rein exponentiell abklingt. Da die sich überlagernden Oberwellen jedoch sehr viel schneller als die Grundwelle abklingen, ist nach einer gewissen Zeit praktisch nur der erste Summand mit der größten Lebensdauer τ_1 wirksam. Die Größe dieser Zeit, nach der der Einfluß der Glieder höherer Ordnung bedeutungslos wird, hängt allerdings noch von den Koeffizienten a_{λ} und damit auch von der Anfangsverteilung ab. In Fig. 4 erkennt man bis zu Zeiten von $2 \cdot 10^{-2}$ sec den Einfluß der Glieder höherer Ordnung.

Für die mittlere Lebensdauer ergibt sich somit

$$\tau = \frac{1}{\frac{\pi^2 D}{(\varrho_2 - \varrho_1)^2} + \gamma z}. \quad (5)$$

Entsprechend den eingangs gemachten Voraussetzungen setzt sich die rechte Seite der Gleichung aus zwei Anteilen zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Diff}} + \frac{1}{\tau_{st}} \quad (6)$$

¹⁾ Riemann-Weber II (1927), S. 200 u. 218 u. R. Rothe, Höhere Mathematik III, S. 232.

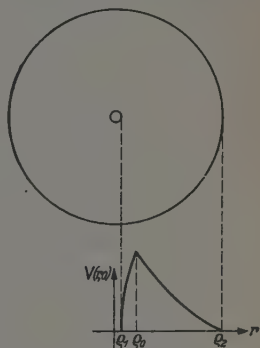


Fig. 8. Angenommene Anfangskonzentration der metastabilen Atome (kugelsymmetrisch).

Der von der Diffusion herrührende Teil wächst proportional mit dem Gasdruck p und quadratisch mit den Gefäßdimensionen:

$$\tau_{\text{Diff}} = \frac{(\varrho_2 - \varrho_1)^2}{\pi^2 D} = 4,08 \cdot 10^{15} \frac{\delta_1^2}{\vartheta^{3/2}} \cdot p \cdot (\varrho_2 - \varrho_1)^2 \quad {}^1) \quad (7)$$

(δ_1 Abstand der beiden Zentren beim Stoß eines metastabilen mit einem normalen Neonatom, p Gasdruck in Torr, ϑ abs. Temperatur), während der zweite, die Vernichtung durch Stöße betreffende Teil umgekehrt proportional mit dem Druck zunimmt ¹⁾):

$$\tau_{\text{St}} = \frac{1}{\gamma z} = 1,0 \cdot 10^{-23} \frac{\vartheta^{1/2}}{\gamma \cdot \delta^2 \sqrt{1 + \frac{m}{M}}} \cdot \frac{1}{p} \quad (8)$$

Die Verschiedenheit der Druckabhängigkeit ermöglicht eine einfache Trennung beider Vernichtungsursachen.

Setzt man in (7) die experimentell gefundenen Werte $T = 0,22 \text{ sec}^2)$; $p = 10 \text{ Torr}$; $\vartheta = 300^\circ$; $\varrho_2 - \varrho_1 = 10,5 \text{ cm ein}$, so läßt sich der Wirkungsquerschnitt des metastabilen Neons für Diffusion bestimmen:

$$\delta_1 = 1,91 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Der für normales Neon bekannte Atomradius $r = 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3)$ ist hiervon noch abzuziehen und man gewinnt für das metastabile Atom

$$r_m = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Es überrascht zunächst, daß der bei der Diffusion wirksame Querschnitt eines metastabilen kleiner als der des normalen Neonatoms sein soll. Dieses Ergebnis stimmt immerhin gut mit den Rechnungen Zemanskys ⁴⁾ der die Messungen anderer Autoren ⁵⁾ auswertete, überein.

Ferner läßt sich die gaskinetische Vernichtungswahrscheinlichkeit der metastabilen Anregungszustände des Neons bei Zusammenstößen mit Argonatomen aus der Lage des Maximums der Kurve $\tau = f(p)$ (Fig. 7b)

¹⁾ Darin ist

$$D = \frac{1}{3} l \bar{v}; \quad z = \frac{\bar{v}}{l}; \quad l = \frac{1}{\pi \delta^2 n \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{1/2}}$$

gesetzt worden, vgl. Knoll-Ollendorf-Rompe, Gasentladungstabellen. —

²⁾ Da sich in Neon-Argon-Gemischen die Messungen genauer durchführen lassen, und auch hier der lineare Anstieg allein durch (7) beschrieben wird, benutzte ich den Wert, der durch die Anfangsneigung der Kurven $f(p)$ für Argon-Gemische (Fig. 7a) gegeben ist. Daher ist τ nach (1) = $T/\ln 2$. — ³⁾ Aus der inneren Reibung ermittelt; vgl. Knoll-Ollendorf-Rompe, S. 3. —

⁴⁾ M. W. Zemansky berechnet $r_m = 0,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, Phys. Rev. **34**, 213, 1929.

— ⁵⁾ K. W. Meissner u. W. Graffunder, Ann. d. Phys. **84**, 1009, 1927; L. Eckstein, ebenda **87**, 1003, 1927.

abschätzen. Für das Maximum gewinnt man aus (6), (7) und (8) leicht die Beziehung $\tau_D = \tau_{st} = 2\tau$ und somit aus (8)

$$\gamma_A = 1,0 \cdot 10^{-23} \frac{\vartheta^{1/2}}{\delta_2^2 \cdot 2\tau \left(1 + \frac{m_{Ne}}{m_{Ar}}\right)^{1/2}} \cdot \frac{1}{p}.$$

Entnimmt man aus Fig. 7b an der Stelle $p = 3,7$ Torr (Partialdruck des Argons $p = 5,2 \cdot 10^{-3}$ Torr) die Werte $T = 0,056$ sec, d. h. $\tau = 0,081$ sec $\vartheta = 300^\circ$, und setzt $\delta_2 = (1,82 - 0,74) \cdot 10^{-8} = 2,6 \cdot 10^{-8}$ cm; $\left(1 + \frac{m_{Ne}}{m_{Ar}}\right) = 1,5$, so wird

$$\gamma_A = 2,6 \cdot 10^{-4}.$$

Im Mittel führen also rund 4000 Zusammenstöße mit Argon zur Vernichtung eines metastabilen Atoms.

Dieser Wert weicht wesentlich ab von den Berechnungen, die sowohl von Penning¹⁾ wie von Kruithoff und Druyvesteyn²⁾ durchgeführt wurden. Ausgehend von der Zündspannung in Neon-Argon-Gemischen bzw. dem Townsendschen Ionisationskoeffizienten α bestimmen diese Autoren das Verhältnis, das zwischen der Vernichtungswahrscheinlichkeit metastabiler Anregungszustände durch Stöße mit normalen Neonatomen und derjenigen durch Stöße mit Argonatomen besteht. Indem sie nun für die gaskinetische Vernichtungswahrscheinlichkeit durch normales Neon den von Dorgelo und Washington³⁾ herrührenden Wert $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-6}$ einsetzen, kommen sie in beiden Fällen zu dem Ergebnis, daß fast jeder Zusammenstoß eines metastabilen Neon-Atoms mit Argon zur Ionisierung des Argons bzw. zur Vernichtung des metastabilen Zustandes führt. Die gaskinetische Vernichtungswahrscheinlichkeit γ , wie sie von Dorgelo und Washington bestimmt wurde, scheint jedoch nach den Messungen des Verfassers um Größenordnungen zu hoch zu sein, da die Vernichtung durch Stöße selbst bei 10 Torr gegenüber der Diffusion noch nicht in Erscheinung tritt. Die Abweichung obiger Abschätzung von den bisher vorliegenden Berechnungen findet somit eine Erklärung.

V. Zusammenfassung.

Restströme, die nach dem Verlöschen von Glimmentladungen in Neon auftreten, werden untersucht. Die exponentiell abklingenden Nachströme

¹⁾ F. M. Penning; *Physica* 1, 1028, 1934. — ²⁾ A. A. Kruithoff u. M. J. Druyvesteyn, ebenda 4, 450, 1937. — ³⁾ H. B. Dorgelo u. T. P. K. Washington, *Proc. Amsterdam* 30, 33, 1927 und *Handbuch der Physik* XXIII, 1, S. 167 (1933).

können auf metastabile Anregungszustände zurückgeführt und daher zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer dieser Zustände herangezogen werden. Die Ergebnisse sind:

1. Der von Schade angenommene Elementarprozeß — Ionisierung eines im metastabilen Zustand befindlichen Atoms durch Stoß mit einem zweiten, ebenfalls metastabilen Atom — findet seine Bestätigung.

2. Aus der Druckabhängigkeit ergibt sich, daß die Lebensdauer im wesentlichen durch die Diffusion zu den Wänden und Elektroden begrenzt ist, während im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren¹⁾ die gas-kinetische Vernichtung nicht in Erscheinung tritt. In dem eingangs beschriebenen Versuchsrohr erreicht die mittlere Lebensdauer des metastabilen Neonanregungszustandes bei Zimmertemperatur und 10 Torr einen Wert von 0,3 sec.

3. Der bei der Diffusion wirksame Querschnitt des metastabilen Neons ist übereinstimmend mit den Berechnungen Zemanskys kleiner als der des normalen Atoms.

5. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Argonatoms beim Stoß mit einem im metastabilen Zustand befindlichen Neonatom wird zu $3 \cdot 10^{-3}$ abgeschätzt. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der von Penning sowie von Kruithoff und Druyvesteyn angegebene.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche mußten infolge Einberufung bei Beginn des Krieges abgebrochen werden. Es war mir daher nicht möglich, die Untersuchungen so abzurunden, wie es geplant war. Herrn Prof. Dr. G. Hertz möchte ich für sein stets förderndes Interesse sowie für viele wertvolle Diskussionen meinen besten Dank aussprechen. Herrn Dr. Ing. habil. R. Schade danke ich herzlich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

¹⁾ H. B. Dorgelou, T. P. K. Washington, K. W. Meissner u. W. Graffunder, L. Eckstein, a. a. O.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Bonn a. Rh. und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.)

Zur Theorie der nicht-stationären Entladungen. II.

Die Lichtemission eines modulierten Hochdruckbogens.

Von W. Weizel in Bonn, R. Rompe und P. Schulz in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1942.)

Die Lichtausstrahlung einer mit Wechselstrom modulierten Gleichstrombogenentladung wird theoretisch untersucht. Bei kleinem Strommodulationsgrad und niedriger Frequenz ist der Lichtmodulationsgrad der Strommodulation proportional, aber etwas größer als diese. Bei höherer Frequenz tritt eine Phasenverschiebung zwischen Strom und Licht ein und die Lichtmodulation geht zurück. Bei großer aber festgehaltener Frequenz ist die Lichtmodulation der Leistungsdichte und damit ungefähr der Leuchtdichte proportional. — Bei hoher Strommodulation bleibt bei kleiner Frequenz der Lichtmodulationsgrad hinter der Strommodulation etwas zurück. Eine Verzerrung der sinusförmigen Lichtzeitkurven tritt hier nicht ein, dafür zeigt die Temperaturzeitkurve flache Maxima und spitze Minima. Bei großer Frequenz ergeben die Lichtzeitkurven dagegen spitze hohe Maxima und flache Minima. Die Temperaturmodulation bleibt hinter der Lichtmodulation weit zurück.

In einer früheren Arbeit ¹⁾ haben wir die Eigenschaften eines Hochdruckbogens theoretisch untersucht, bei welchem dem Betriebsgleichstrom eine schwache Wechselkomponente überlagert wird.

Bezeichnet man mit E_0 , J_0 , T_0 Feldstärke (Gradient), Strom und Temperatur der Gleichstromentladung und sind

$$\epsilon e^{2\pi i \nu t}, \quad \vartheta e^{2\pi i \nu t}, \quad \vartheta e^{2\pi i \nu t} \quad (1)$$

der überlagerte Wechselstrom, Wechselspannung und Temperaturschwankung, so war es uns darum zu tun, zwischen ϵ und ϑ eine Beziehung herzustellen, d. h. der Entladungsstrecke einen komplexen Wechselstromwiderstand zuzuschreiben. Für schwache Modulation konnte der Bogen durch das Ersatzschaltenschema Fig. 1

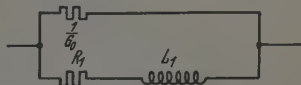


Fig. 1. Ersatzschaltenschema des modulierten Hochdruckbogens.

vertreten werden. G_0 bedeutet den Gleichstromleitwert des Bogens, ϱ den Kanalradius. Für R_1 und L_1 konnten wir die Ausdrücke

$$R_1 = \frac{\left(\frac{dS}{dT}\right)_0 - E_0^2 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2}{\varrho} \sqrt{\pi \nu \sigma_1 c_1 \kappa_1}}{2 \pi \varrho^2 E_0^2 F_0 \left(\frac{dT}{dT}\right)_0}, \quad (2)$$

$$2 \pi \nu L_1 = \frac{2 \pi \nu C + \frac{2}{\varrho} \sqrt{\pi \nu \varrho_1 c_1 \kappa_1}}{2 \pi \varrho^2 E_0^2 F_0 \left(\frac{dT}{dT}\right)_0} \quad (3)$$

¹⁾ W. Weizel, R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. 117, 545, 1941.

bei großen und

$$R_1 = \frac{\left(\frac{dS}{dT}\right)_0 - E_0^2 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2\lambda}{e}}{2\pi e^2 E_0^2 F_0 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0}, \quad (4)$$

$$2\pi\nu L_1 = \frac{2\pi\nu C}{2\pi e^2 E_0^2 F_0 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0} \quad (5)$$

bei kleinen Frequenzen ableiten. In diesen Formeln bedeuten F , S und C das elektrische Leitvermögen, die Lichtausstrahlung und die Wärmekapazität pro cm^3 im Entladungskanal, σ_1 , κ_1 und c_1 Dichte, Wärmeleitvermögen und spez. Wärme in dem Gasmantel, der den Kanal umgibt, λ eine Konstante, die die Wärmeableitung der stationären Entladung durch den Gasmantel beschreibt.

Wechselstrom und Temperaturschwankung durch die Wechselspannung ausgedrückt, ergaben die Ausdrücke:

$$i = e^2 \pi \varepsilon \left\{ F_0 + \frac{2 E_0^2 F_0 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0}{\left(\frac{dS}{dT}\right)_0 - E_0^2 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2}{e} (1+i) \sqrt{\pi\nu\sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2\pi i \nu C} \right\}, \quad (6)$$

$$\vartheta = \frac{\varepsilon \frac{2 E_0 F_0}{\left(\frac{dS}{dT}\right)_0 - E_0^2 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2}{e} (1+i) \sqrt{\pi\nu\sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2\pi i \nu C}}{\quad} \quad (7)$$

Voraussetzung bei diesen Berechnungen war, daß man alle in i , ε und ϑ quadratischen Glieder vernachlässigen kann, wodurch die Überlegungen auf kleine Modulationsgrade beschränkt werden.

Am Schluß unserer Arbeit hatten wir einige Bemerkungen über die Lichtmodulation angefügt, die aber durch einen sinnstörenden Schreibfehler, der uns auch bei der Korrektur entgangen ist, wertlos geworden sind:

Eliminiert man aus (6) und (7) die Wechselspannung ε , so ergibt sich als Zusammenhang zwischen der komplexen Amplitude der Temperaturschwankung und dem Wechselstrom

$$\vartheta = i \frac{2 E_0}{\pi e^2 \left\{ \left(\frac{dS}{dT}\right)_0 + E_0^2 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2}{e} (1+i) \sqrt{\pi\nu\sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2\pi i \nu C \right\}} \quad (8)$$

statt

$$\vartheta = \frac{i}{2\pi e^2 E_0} \left\{ \left(\frac{dS}{dT}\right)_0 + E_0^2 F_0 \left(\frac{dF}{dT}\right)_0 + \frac{2}{e} (1+i) \sqrt{\pi\nu\sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2\pi i \nu C \right\},$$

wie wir in unserer Arbeit angegeben haben.

Aus der Formel (8) kann man die Eigenschaften der Lichtmodulation entnehmen. Die Lichtemission pro cm Bogenlänge ist

$$\varrho^2 \pi S = \varrho^2 \pi S_0 + \varrho^2 \pi \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 \vartheta,$$

der Modulationsgrad also

$$M_L = \frac{S - S_0}{S_0} = \frac{1}{S_0} \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 \vartheta = \vartheta \left(\frac{d \ln S}{dT} \right)_0.$$

Durch Einsetzen von ϑ ergibt sich

$$M_L = \frac{1}{\pi \varrho^2} \cdot \frac{2 E_0 \left(\frac{d \ln S}{dT} \right)_0}{\left\{ \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 + E_0^2 \left(\frac{dF}{dT} \right)_0 + \frac{2}{\varrho} (1 + i) \{ \pi \nu \sigma_1 c_1 \alpha_1 + 2 \pi i \nu C \} \right\}} \quad (9a)$$

für große Frequenz und

$$M_L = \frac{1}{\pi \varrho^2} \cdot \frac{2 E_0 \left(\frac{d \ln S}{dT} \right)_0}{\left\{ \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 + E_0^2 \left(\frac{dF}{dT} \right)_0 + \frac{2 \lambda}{\varrho} + 2 \pi i \nu C \right\}} \quad (9b)$$

für kleine Frequenzen.

Diese Formeln sehen kompliziert aus. Um leicht verständliche Aussagen über die Lichtmodulation daraus zu entnehmen, müssen wir die Ausdrücke S für die Ausstrahlung und F für das Leitvermögen auf ihre Temperaturabhängigkeit untersuchen. Für die Ausstrahlung gilt

$$S = \text{const } e^{-\frac{e V_a}{k T}} \quad (10)$$

(V_a = mittlere Anregungsspannung), woraus sich

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_0 = \frac{e V_a}{k T_0^2} \text{const } e^{-\frac{e V_a}{k T}} = \frac{e V_a}{k T_0^2} S_0$$

und

$$\left(\frac{d \ln S}{dT} \right)_0 = \frac{e V_a}{k T_0^2} \quad (10a)$$

ergibt. Für die Elektronendichte N_e liefert die Sahasche Gleichung

$$N_e = \text{const } T^{3/4} e^{-\frac{e V_i}{2 k T}}$$

(V_i = Ionisierungsarbeit) und damit das Leitvermögen

$$F = e N_e b_e = \text{const } e b_e T^{3/4} e^{-\frac{e V_i}{2 k T}} \quad (11)$$

Hieraus bekommt man

$$\begin{aligned} \left(\frac{dF}{dT} \right)_0 &= \text{const } e b_e T_0^{3/4} \left(\frac{3}{4 T_0} + \frac{e V_i}{2 k T_0^2} \right) e^{-\frac{e V_i}{2 k T_0}} \\ &= F_0 \left(\frac{3}{4} + \frac{e V_i}{2 k T_0} \right) \frac{1}{T_0} \end{aligned} \quad (11a)$$

Da unter den Betriebsbedingungen des Lichtbogens $\frac{e V_i}{2 k T_0}$ ungefähr gleich 6 ist, kann man für eine Abschätzung einfach

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_0 = \frac{e V_i}{2 k T_0^2} F_0 \quad (11b)$$

setzen. Bringt man dies in den Ausdruck für M_L ein, so findet man

$$M_L = \frac{i}{\pi \varrho^2} \cdot \frac{2 \frac{e V_a}{k T_0^2} E_0}{\left\{ \frac{e V_a}{k T_0^2} S_0 + \frac{e V_i}{2 k T_0^2} E_0^2 F_0 + \frac{2}{\varrho} (1+i) \sqrt{\nu \sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2 \pi i \nu C \right\}} \quad (12)$$

für große und

$$M_L = \frac{i}{\pi \varrho^2} \cdot \frac{2 \frac{e V_a}{k T_0^2} E_0}{\left\{ \frac{e V_a}{k T_0^2} S_0 + \frac{e V_i}{2 k T_0^2} E_0^2 F_0 + \frac{2 \lambda}{\varrho} + 2 \pi i \nu C \right\}} \quad (13)$$

für kleine Frequenzen.

Nun führen wir den Modulationsgrad des Stromes durch

$$M_J = \frac{i}{J_0} = \frac{i}{\pi \varrho^2 E_0 F_0} \quad (14)$$

statt des Wechselstromes selbst ein und ersetzen ferner das temperatur-unabhängige Glied

$$\frac{2}{\varrho} (1+i) \sqrt{\nu \sigma_1 c_1 \kappa_1} + 2 \pi i \nu C \quad \text{bzw.} \quad \frac{2 \lambda}{\varrho} + 2 \pi i \nu C$$

durch eine Konstante D und erhalten

$$M_L = M_J \cdot \frac{2 E_0^2 F_0 \frac{e V_a}{k T_0^2}}{\frac{e V_a}{k T_0^2} S_0 + \frac{e V_i}{2 k T_0^2} E_0^2 F_0 + D} \quad (15)$$

Halten wir die Temperatur fest, d. h. bleiben bei demselben Lichtbogen und erhöhen die Frequenz, so wächst D von einem anfangs konstanten Wert ausgehend an. Vernachlässigt man für kleine Frequenzen D ganz, so bedeutet dies, daß man die Wärmeableitung neben der Ausstrahlung nicht berücksichtigt, also auch

$$S_0 = E_0^2 F_0$$

setzen muß. Damit erhält man

$$M_L = M_J \frac{2 V_a}{V_a + \frac{V_i}{2}} \quad (16)$$

Bei Hg z. B. wäre $V_a = 8$ Volt, $V_i = 9$ Volt, und man bekommt

$$M_L = M_J \frac{16}{13} \approx 1,23 M_i.$$

In Wirklichkeit ist der Lichtmodulationsgrad natürlich etwas kleiner, da ja auch Energie durch Ableitung verloren geht. Es ist aber doch beobachtet, daß bei kleinen Frequenzen die Lichtmodulation wirklich größer als die Strommodulation ist.

Mit wachsender Frequenz muß dann der Lichtmodulationsgrad zuerst langsam, dann schneller abnehmen unter gleichzeitiger Ausbildung einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Licht.

Jetzt betrachten wir den anderen Grenzfall, wo D schon recht groß geworden ist, bei ziemlich hohen Frequenzen also. Dort ist der Lichtmodulationsgrad klein. Er muß jetzt mit der Temperatur wachsen, und wenn wir in ganz grober Abschätzung den Nenner von (15) konstant setzen, so muß M_L wie F/T^2 also sehr steil mit der Temperatur ansteigen. Für praktische Zwecke ist es aber zweckmäßiger zu bemerken, daß im Zähler $E_0^2 F$ die Stromleistung pro cm^3 bedeutet und daß bei allen in Frage kommenden Entladungen T_0 in einem sehr engen Bereich liegt, so daß man praktisch $1/T_0^2$ konstant setzen kann. Dies bedeutet, daß man den Modulationsgrad, der bei hoher Frequenz abgesunken ist, durch Erhöhung der Stromleistung pro cm^3 (Leistungsdichte) wieder vergrößern kann. Bei hohen Frequenzen, wo die Lichtmodulation weit kleiner als die Strommodulation ist, ist die Verbesserung der Leistungsdichte (und damit einigermaßen der Leuchtdichte) zunächst proportional, kann aber auch bei starker Erhöhung der Leistung den Grenzwert (16) nicht überschreiten.

Damit dürfte theoretisch der Weg vorgezeichnet sein, wie man auch bei großer Frequenz ein möglichst gutes Verhältnis von Licht- und Strommodulation erzielt.

Hohr Modulationsgrade.

Bei dieser Berechnung ist Voraussetzung, daß alle Wechselstromgrößen nur kleine Schwankungen um die Gleichstromwerte sind. Wenn der Strommodulationsgrad beträchtlich ist, insbesondere, wenn i/J in die Gegend von 1 kommt, gelten natürlich alle Überlegungen höchstens als grobe Schätzung. Wie wir schon früher hervorhoben, ist eine genaue Durchrechnung großer Strommodulationsgrade ein ziemlich aussichtsloses Unternehmen. Wir wollen aber doch versuchen, einen qualitativen Überblick über die zu erwartenden Effekte zu gewinnen.

Zunächst darf man wohl annehmen, daß die Temperaturschwankung auch bei großer Wechselstromamplitude klein bleibt, da schon bei der Gleichstromentladung die Temperatur nur wenig von den Betriebsbedingungen abhängt. Dies kommt auch in der Formel (8)

$$\vartheta = \frac{2 E_0 t}{\pi \varrho^2 \left\{ \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 + E_0^2 \left(\frac{dF}{dT} \right)_0 + D \right\}}$$

zum Ausdruck. Führen wir wieder M_i statt i und

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_0 = \frac{e V_a}{k T_0^2} S_0, \quad \left(\frac{dF}{dT} \right)_0 = \frac{e \dot{V}_i}{2 k T_0^2} F_0$$

ein, so erhalten wir

$$\vartheta = M_J \frac{2 T_0}{\frac{e}{k T_0} \left(V_a + \frac{V_i}{2} \right) + \frac{D}{E_0^2 F_0}} \quad (17)$$

Selbst wenn man das Glied mit D vernachlässigt, so steht im Nenner noch

$$\frac{e}{k T_0} \left(V_a + \frac{V_i}{2} \right) \approx 19$$

bei Hg-Lampen. D. h. wir erhalten

$$\frac{\vartheta}{T_0} \approx \frac{M_J}{10} \quad (18)$$

Eine 100%ige Strommodulation würde also, wenn alle Formeln richtig blieben, nur eine 10%ige Temperaturschwankung hervorbringen.

Probeweise wollen wir deshalb die Annahme machen, daß die Temperaturschwankung noch einen sinusförmigen zeitlichen Verlauf habe, d. h. durch

$$\vartheta e^{2\pi i \nu t} \quad \text{oder} \quad \vartheta \sin(2\pi \nu t + \psi)$$

dargestellt werde. Wir fragen jetzt nach dem zeitlichen Verlauf der Lichtemission. Für die Ausstrahlung erhalten wir dann

$$S(\vartheta) = \text{const } e^{-\frac{e V_a}{k T}} = S_0 e^{-\frac{e V_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

Hierfür kann man in guter Näherung

$$S(\vartheta) = S_0 e^{-\frac{e V_a}{k T_0^2} (T_0 - T)} = S_0 e^{-\frac{e V_a}{k T_0^2} \vartheta \sin(2\pi \nu t + \psi)}$$

setzen. Führt man

$$2\pi \nu t + \psi = \tau$$

und

$$\frac{e V_a}{k T_0^2} \vartheta = x$$

ein, so ist für $M_J = 1$ nach (17) ϑ/T_0 etwa gleich 0,1 und bei Hg-Entladung eV_a/kT_0 etwa 11,5, so daß sich x zwischen 0 und 1 bewegen dürfte. Die Strahlung wird dann durch

$$S = S_0 e^{x \sin \tau}$$

dargestellt. Die Fourier-Entwicklung der zeitlichen Lichtschwankung lautet

$$S = S_0 \{ J_0(x) + 2iJ_1(x) \sin(2\pi\nu t + \psi) - 2J_2(x) \sin 2(2\pi\nu t + \psi) \dots \},$$

wo $J_0(x)$, $J_1(x)$, $J_2(x)$ die Besselschen Funktionen der Ordnungen 0, 1, 2 usw. sind. In der Fig. 2 ist S/S_0 gegen τ aufgetragen. Man erhält nicht zu kleine x -Kurven, die hohe Helligkeitsspitzen aufweisen und flache Minima. Es entsteht eine Verzerrung der sinusförmigen Lichtkurve. Als Maß für die Verzerrung sehen wir den Ausdruck

$$\eta = \frac{S_{\max} + S_{\min}}{2S_0}$$

an. Die Maxima und Minima treten für $\tau = \pi/2$ und $\tau = 3\pi/2$ ein und wir erhalten

$$\eta = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}) = \cosh x.$$

Diese Überlegung ist aber nur sehr bedingt richtig. Bei niederen Frequenzen, wo der Ableitungsverlust unbedeutend und der Wechselstromwiderstand klein ist, kann man einen anderen Grenzfall einigermaßen überblicken. Die Spannungsschwankungen sind dann nicht groß und man kann die Stromleistung

$$JE = J[E_0 + \varepsilon] \approx JE_0$$

ansetzen. Sie muß in grober Näherung der Ausstrahlung gleich sein und wir erhalten damit

$$S \approx JE_0$$

und

$$M_L \approx M_i.$$

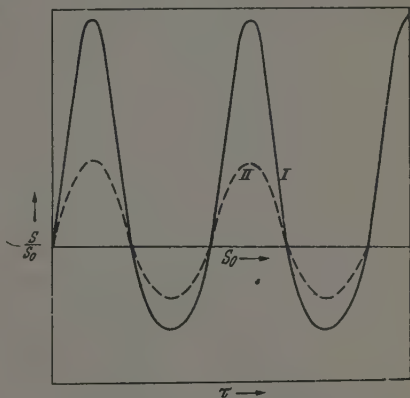


Fig. 2. Verhältnis von Strahlung des modulierten Bogens zur Strahlung des stationären Bogens in Abhängigkeit von der Zeit.

Kurve I:

$$x = \frac{eV_a}{kT_0} \vartheta = 1, \quad \frac{S_{\max} + S_{\min}}{2S_0} = 0,54;$$

Kurve II:

$$x = 0,5, \quad \frac{S_{\max} + S_{\min}}{2S_0} = 0,13.$$

Natürlich gilt das nicht bis zu 100%iger Strommodulation, aber doch in einem leidlich großen Bereich. Dies würde heißen, daß bei großer Strommodulation und niederen Frequenzen die beiden Modulationsgrade einigermaßen gleich sind, in Wirklichkeit der Lichtmodulationsgrad etwas kleiner (bei kleiner Strommodulation war der Lichtmodulationsgrad etwas größer als der Strommodulationsgrad). Es tritt aber keine nennenswerte Abweichung von dem sinusförmigen Verlauf der Lichtzeitkurve ein. Die Temperaturschwankung kann dann natürlich nicht sinusförmig sein, sondern muß einen solchen Verlauf nehmen, daß die Lichtausstrahlung sinusförmig

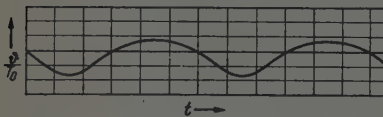


Fig. 3. Temperaturschwankung bei niederen Frequenzen.

bleibt. Schematisch ist ein solcher Temperaturverlauf in Fig. 8 angedeutet.

Wenn sich dagegen bei großer Frequenz an der Energiebilanz auch die Aufspeicherung durch Aufheizung des Gases

(Konstante C) und die Ableitung beteiligen, erlangt die Temperatur-Zeitkurve eine mehr sinusartige Gestalt, die Lichtmodulation geht stark zurück und wird im Sinne der Fig. 2 verzerrt.

Was man also für die Lichtmodulation bei großer Strommodulation theoretisch vorhersagen kann, ist folgendes: Bei kleinen Frequenzen sinkt mit wachsender Strommodulation der Modulationsgrad des Lichtes unter den des Stromes herab. M_L steigt also mit M_J an, aber nicht proportional, sondern etwas weniger. Verzerrungen der sinusförmigen Lichtkurven treten dabei aber nicht auf. Bei der Temperaturmodulation, deren Grad weit hinter dem Strommodulationsgrad zurückbleibt, tritt dagegen eine Verzerrung ein, die flache Temperaturmaxima und spitze Minima ergibt. Bei großen Frequenzen hingegen bleibt der Lichtmodulationsgrad weit hinter dem Strommodulationsgrad zurück und es treten gleichzeitig eine Phasenverschiebung wie auch Verzerrungen ein, die spitze Lichtmaxima und flache Minima hervorrufen. Je höher die Frequenz wird, desto mehr prägt sich diese Erscheinung aus.

Bonn, Institut für theoretische Physik.

Berlin, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.

Thermische Effekte bei Strömungsdoppelbrechung.

(Über die obere Grenze der maximal meßbaren Strömungsdoppelbrechung.)

Von Yngve Björnstahl, Uppsala.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1942.)

Die maximal beobachtbare Phasendifferenz bei Strömungsdoppelbrechung hat man als durch die Turbulenzgrenze bestimmt angesehen, auf die Erwärmung der Flüssigkeit infolge der Reibung jedoch keine Rücksicht genommen. Die hierdurch verursachten Temperaturdifferenzen sind auch in der Regel so gering, daß sie an und für sich kein Hindernis für die Untersuchung der Doppelbrechung bilden. Unter Wirkung dieser Erwärmung erfahren jedoch die optischen Eigenschaften der Flüssigkeit manchmal schon bei weit unterhalb der Turbulenzgrenze liegenden Strömungsgradienten eine Veränderung; es treten Gradienten des Brechungsindex auf, welche anomalen Strahlengang zur Folge haben. — Ausgehend von der thermisch-optischen Theorie ist es möglich, einen Ausdruck für den Strahlengang aus den für die Flüssigkeit charakteristischen Konstanten, der inneren Reibung, dem Wärmeleitungsvermögen, dem Brechungsindex und entsprechenden Temperaturkoeffizienten herzuleiten. Die Flüssigkeit wirkt wie ein negatives Zylindersystem, Berechnungen lassen erkennen, daß das, was man in vielen Fällen gemessen hat, reflektiertes Licht war und daß die Intensität des direkt durchgegangenen Lichtes gering wird. Es ist möglich, einige beobachtete Anomalien hierdurch zu erklären.

Der maximale Effekt, welcher bei *elektrischer Doppelbrechung* im sichtbaren Spektrum wahrgenommen werden kann, ist außer durch die Oberflächenhelligkeit begrenzt durch das maximale Feld, welches an die Kondensatorplatten angelegt werden kann, d. h. von der Durchschlagsfestigkeit der Flüssigkeit. Bei der *magnetischen Doppelbrechung* bestimmt sich der maximale Effekt, nach dem maximal verfügbaren Felde. Bezüglich der *Strömungsdoppelbrechung* steigt der Effekt mit dem Strömungsgefälle und man hat den maximal wahrnehmbaren Effekt als durch das Turbulenzphänomen begrenzt angesehen¹⁾. Auf die Erwärmung der Flüssigkeit durch die Reibung ist jedoch keine Rücksicht genommen worden. Die optischen Eigenschaften der Flüssigkeit erfahren aber durch diese Erwärmung eine Änderung; es treten Gradienten des Brechungsindex auf und die Flüssigkeit wirkt wie ein negatives Zylindersystem. Dabei nimmt die Lichtintensität ab. Berechnungen zeigen, daß das, was man gemessen hat, in vielen Fällen reflektiertes Licht war, und daß der maximal verwendbare Gradient oft

¹⁾ Oft hat man nicht einmal dieses in Betracht gezogen.

einen weit unterhalb der Turbulenzgrenze liegenden Wert hat. — Hierdurch erhalten die eigentümlichen, einander teilweise widersprechenden Ergebnisse, welche bei hohen Gradienten jedoch unter der Turbulenzgrenze erhalten worden sind (vgl. z. B. Vorländer und Specht [1]), ihre Erklärung. — Wir berechnen zunächst die Temperaturverteilung in der Flüssigkeit, sodann den Gradienten des Brechungsindex und schließlich den Strahlengang.

1. Berechnung der Temperaturverteilung in der Flüssigkeit.

In dem für Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung von Flüssigkeiten vorzugsweise benutzten Maxwell-Kundtschen Apparat ist die Flüssigkeit zwischen zwei Zylinderflächen eingeschlossen. Läßt man eine von diesen Zylindertflächen rotieren, so bildet sich in der Flüssigkeit ein Strömungsgradient aus. Man untersucht den Polarisationszustand von

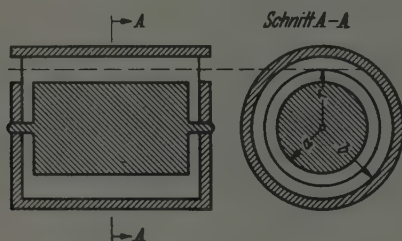


Fig. 1. Der Maxwell-Kundtsche Apparat.

ursprünglich linear polarisiertem Licht, welches in einer zur Rotationsachse parallelen Richtung durch den Zwischenraum der Zylinderflächen gegangen ist.

Der Radius des inneren Zylinders sei a (Fig. 1), der des umgebenden sei b . Wir betrachten eine Flüssigkeitsschicht mit den Radien r und $r + dr$ zwischen den Zylinderflächen.

Bei laminarer Strömung hat eine Schicht im Abstände r von der Achse eine Geschwindigkeit $u = \frac{\Omega a^2}{b^2 - a^2} \left(\frac{b^2}{r} - r \right)$, falls der innere Zylinder umläuft, und $u' = \frac{\Omega b^2}{b^2 - a^2} \left(r - \frac{a^2}{r} \right)$, wenn der äußere Zylinder rotiert. Die Winkelgeschwindigkeit des inneren bzw. des äußeren Zylinders ist Ω . Die zugehörigen Gradienten werden

$$G = \frac{\Omega a^2}{b^2 - a^2} \left(\frac{b^2}{r^2} + 1 \right), \quad (1)$$

und

$$G' = \frac{\Omega b^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right). \quad (2)$$

Die Stabilität der Bewegung einer Flüssigkeit zwischen zwei rotierenden Zylindern ist von G. I. Taylor [2] studiert worden. Rotiert der innere Zylinder, so ist nach ihm die kritische Winkelgeschwindigkeit Ω gegeben durch den Ausdruck

$$\Omega^2 = \frac{\pi^4 \nu^2 (a+b)}{2 P \delta^3 a^2}, \quad \delta = b - a,$$

$$P = 0,0571 \left(1 - 0,652 \frac{\delta}{a}\right) + 0,00056 \left(1 - 0,652 \frac{\delta}{a}\right)^{-1},$$

wo ν die kinematische Viskosität ist. Die Formel liefert recht gut wenigstens eine obere Grenze für das Einsetzen der Turbulenz.

Läuft der äußere Zylinder um, so läßt sich das Turbulenzkriterium nicht einfach durch eine Formel ausdrücken. Ist $\delta/b < 0,02$, so gibt $U\delta/\nu < 1900$ eine obere Grenze für die Umfangsgeschwindigkeit U .

Unter Einwirkung der Strömung wird der Flüssigkeit infolge der Reibung ein gewisser mechanischer Effekt zugeführt, und sie erwärmt sich. Dieser Effekt wird durch die sogenannte Dissipationsfunktion ausgedrückt (vgl. Lamb [3]), welche geschrieben werden kann

$$C = \eta \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right\}$$

und in welcher η die Viskosität, u , v , w die Geschwindigkeitskomponenten längs der Koordinatenachsen sind.

Lassen wir die z -Achse zusammenfallen mit der Richtung des Radius und x mit der Strömungsrichtung, so ergibt sich

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad \text{und} \quad \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} = 0;$$

$$C = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 = \eta G^2 \quad \text{oder ausgedrückt in cal/sec} \quad C = \eta \frac{G^2}{J}, \quad (3)$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent darstellt. C ist also der der Flüssigkeit pro Volumeneinheit zugeführte Effekt.

Der Flüssigkeitsschicht von der Dicke dr im Abstände r von der Achse wird pro Zeiteinheit eine gewisse Energie zugeführt. Andererseits wird der Schicht seitlich Wärme zugeführt oder entnommen, und zwar wird die Wärmemenge $\lambda \Delta T$ pro Zeiteinheit zugeführt, falls λ der Wärmeleitungskoeffizient und T die Temperatur ist. Insgesamt wird pro Zeiteinheit die

Wärmemenge $\rho c \frac{\partial T}{\partial t}$ zugeführt (ρ Dichte der Flüssigkeit, c ihre spezifische Wärme und t die Zeit). Somit erhalten wir die Gleichung

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + C. \quad (4)$$

Nach Einführung von zylindrischen Koordinaten r , φ und z :

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2},$$

oder da $\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} = 0 = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + C.$$

Wir nehmen Rotation des inneren Zylinders an und erhalten (vgl. [1])

$$C = \frac{\eta}{J} G^2 = \frac{\eta}{J} \left[\frac{\Omega a^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{b^2}{r^2} \right) \right]^2 = L \left(1 + \frac{b^2}{r^2} \right)^2 = L \left(1 + \frac{b^4}{r^4} + \frac{2b^2}{r^2} \right),$$

wo $L = \frac{\eta \Omega^2 a^4}{J (b^2 - a^2)^2}$; Gleichung (4) wird also

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + L \left(1 + \frac{b^4}{r^4} + \frac{2b^2}{r^2} \right). \quad (5)$$

Zunächst behandeln wir den stationären Zustand $\partial T / \partial t = 0$, und nehmen an, daß die Zylinder aus Metall hergestellt sind, wenigstens der äußere Zylinder große Wärmekapazität hat ¹⁾ und die Zylinderflächen auch beim stationären Zustand die gleiche Temperatur $T_a = T_b$ haben.

Eigentlich hängt auch die Viskosität η von der Temperatur ab. Wir schränken unser Problem auf den Fall ein, daß Temperaturänderung und Viskositätszunahme so gering sind, daß η als konstant betrachtet werden darf.

Wir suchen einen Ausdruck für die Temperatur T in einer Flüssigkeitsschicht vom Achsenabstand r . Durch Integration von (5) erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dr} &= A e^{-\int \frac{dr}{r}} - \frac{L e^{-\int \frac{dr}{r}}}{\lambda} \int \left(1 + \frac{b^4}{r^4} + \frac{2b^2}{r^2} \right) e^{-\int \frac{dr}{r}} dr, \\ \frac{dT}{dr} &= \frac{A}{r} - \frac{L}{\lambda} \left[\frac{r}{2} - \frac{b^4}{2r^3} + 2b^2 \frac{\log r}{r} \right], \\ T - T_a &= A \log \frac{r}{a} - \frac{L}{\lambda} \left[\frac{r^2 - a^2}{4} + \frac{b^2}{4} \left[\frac{1}{r^3} - \frac{1}{a^3} \right] + \right. \\ &\quad \left. + b^2 [(\log r)^2 - (\log a)^2] \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$A \log \frac{b}{a} = \frac{L}{\lambda} \left\{ \frac{b^3 - a^3}{4} - \frac{b^4}{4} \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right] + b^2 (\log a b) \left(\log \frac{b}{a} \right) \right\}. \quad (7)$$

¹⁾ Die Temperatur wird durch Thermostatenanordnung konstant gehalten.

Die Lage des Temperaturmaximums ist bestimmt durch $dT/dr = 0$,
oder

$$r^2 - \frac{b^4}{r^2} + 4b^2 \log r = \frac{b^3 - a^3}{2 \log \frac{b}{a}} - \frac{b^3 (b^3 - a^3)}{2a^3 \log \frac{b}{a}} + 2b^2 \log ba. \quad (8)$$

Diese Lage ist unabhängig von den Konstanten der Flüssigkeit.

Analyse des Ausdruckes (8) ergibt für den dem Maximum entsprechenden Wert von r

$$r_m < \frac{a+b}{2}.$$

Ist a nahe gleich b , d. h. ist $\frac{\delta}{a} = \frac{b-a}{a}$ klein, was oft zutrifft, so erhalten wir durch Reihenentwicklung von (8)

$$r_m - a = \frac{\delta}{2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\delta}{a} \right). \quad (8a)$$

Für kleine Werte des Spaltes liegt das Temperaturmaximum in dessen Mittellinie.

In gleicher Weise folgt aus Gleichung (6) bei Vernachlässigung der zweiten Ordnung

$$T - T_a = \frac{2L}{\lambda} (r - a) [\delta - (r - a)] = \frac{2\eta \Omega^2 a^4 (r - a) [\delta - (r - a)]}{J(b^2 - a^2)\lambda}. \quad (9)$$

Wir führen die Bezeichnung $G_0 = \frac{\Omega a}{b-a}$ ein und erhalten

$$T - T_a = \frac{\eta G_0^2}{2J\lambda} \frac{4a^2 (r - a) [\delta - (r - a)]}{(b + a)^2}. \quad (9a)$$

Wenn b/a sich 1 nähert:

$$\frac{4a^2}{(b + a)^2} = 1,$$

$$T - T_a = \frac{\eta G_0^2 (r - a) [\delta - (r - a)]}{2J\lambda}. \quad (10)$$

Rotiert der äußere Zylinder, so ergibt sich aus Gleichung (3) und (2)

$$C = \frac{\eta}{J} G'^2 = \frac{\eta}{J} \left[\frac{\Omega b^2}{b^2 - a^2} \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right) \right]^2 = L' \left(1 + \frac{a^4}{r^4} + \frac{2a^2}{r^2} \right),$$

wo

$$L' = \frac{\eta}{J} \left[\frac{\Omega b^2}{b^2 - a^2} \right]^2,$$

und analog zu Gleichung (5)

$$\varphi c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + L' \left(1 + \frac{a^4}{r^4} + \frac{2a^2}{r^2} \right),$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{A}{r} - \frac{L'}{\lambda r} \left(\frac{r^2}{2} - \frac{a^4}{2r^2} + 2a^2 \log r \right), \quad (11)$$

$$T - T_a = A \log \frac{r}{a} - \frac{L'}{\lambda} \left\{ \frac{r^2 - a^2}{4} + \frac{a^4}{4} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{a^2} \right) + a^2 [(\log r)^2 - (\log a^2)] \right\}, \quad (12)$$

$$A \log \frac{b}{a} = \frac{L'}{\lambda} \left\{ \frac{b^2 - a^2}{4} + \frac{a^4}{4} \left[\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2} \right] + a^2 (\log ab) \left(\log \frac{b}{a} \right) \right\}. \quad (13)$$

Auch hier liegt das Temperaturmaximum so, daß $r_m < \frac{a+b}{2}$.

Für die Temperaturerhöhung in der Mittelfläche der Schicht erhält man aus Gleichung (10), da $r_m = a + \frac{\delta}{2}$, näherungsweise

$$\Delta T = T_m - T_a = \frac{\eta G_0 \delta^3}{8 \lambda J}.$$

Wie aus dieser Formel hervorgeht, ist es vorteilhaft, für Aufrechterhaltung tiefer Temperatur in der Schicht den Spalt so eng zu wählen, wie andere Umstände erlauben. Ein enger Spalt gewährt auch die Möglichkeit der Anwendung eines großen Gradienten.

Wir wollen die Temperaturerhöhung für einige Fälle berechnen. Für Octylalkohol, dessen Strömungsdoppelbrechung von Sadron [4] sowie von Snellman und Björnsthål [5] untersucht worden ist, findet man unter Benutzung der Werte $\eta = 0,089$, $t = 18^\circ$, $G_0 = 1,2 \cdot 10^4$, $\delta = 0,022$ cm (Sadron, l. c.), $\lambda = 0,00040$ (L.-B.): $\Delta T = 0,046^\circ$ und für $\delta = 0,05$ cm, $G_0 = 0,65 \cdot 10^4$: $\Delta T = 0,07^\circ$. Aus den Zahlen $\eta = 0,0905$, $t = 20^\circ$, $G_0 = 1,05 \cdot 10^4$ (Snellman und Björnsthål, l. c.) und $\lambda = 0,00040$ ergibt sich $\Delta T = 0,187^\circ$; falls $G_0 = 0,5 \cdot 10^4$: $\Delta T = 0,042^\circ$.

Diese Temperaturerhöhungen sind so bescheiden, daß wir unsere Annahme der Konstanz der Viskosität als berechtigt betrachten dürfen. An und für sich brauchen sie kein Hindernis für Doppelbrechungsmessung bei den verwendeten Gradienten zu bilden.

Andererseits ist aber klar, daß bei Flüssigkeiten von sehr großer Viskosität die Temperaturerhöhung ansehnliche Beträge erreichen kann. Für Glycerin z. B. erhält man, falls $\eta = 4,94$ ($t = 26,5^\circ$), $G_0 = 10^4$, $\delta = 0,05$, $\lambda = 0,00070$: $\Delta T = 5,4^\circ$.

2. Geschwindigkeitsfunktion der Temperaturverteilung.

Für Beurteilung mehrerer hergehöriger Probleme ist die Untersuchung der Geschwindigkeit von einer gewissen Bedeutung, mit welcher sich die Temperatur einstellt. Wir behandeln deshalb den *nichtstationären* Fall entsprechend Gleichung (4)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T + \frac{C}{\rho c} = a^2 \Delta T + C'. \quad (14)$$

Dabei beschränken wir uns auf Betrachtung des eindimensionalen Problems; ferner nehmen wir Konstanz der Dissipationsfunktion an, setzen $r = a + z$ und wählen z als unabhängige Variable. Wir führen eine Funktion u ein, die nach

$$T - T_a = u - \frac{C' z^2}{2 a^2}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{C' z}{a^2}, \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{C'}{a^2}$$

definiert ist. Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung (14) ergibt eine der gewöhnlichen Wärmeleitungsfunktionen¹⁾

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (16)$$

entsprechende Beziehung

$$\text{Randbedingung} \quad \begin{cases} t = 0, \\ T - T_a = 0, \\ u = \frac{C' z^2}{2 a^2} = \varphi(z), \end{cases} \quad \begin{cases} z = 0, \\ T - T_0 = 0, \\ u = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} z = \delta = b - a, \\ T - T_a = 0, \\ u = \frac{C' \delta^2}{2 a^2} = \gamma. \end{cases}$$

Eine Lösung ist²⁾

$$u = \frac{\gamma z}{\delta} + 2 \sum_1^{\infty} \left\{ e^{-\left(\frac{n\pi}{\delta}\right)^2 t} \sin \frac{n\pi}{\delta} z \left[\frac{(-1)^n}{n\pi} \gamma + \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi \zeta}{\delta} d\zeta \right] \right\}. \quad (17)$$

Da $\varphi(\zeta) = \frac{C' \zeta^2}{2 a^2}$, erhält man

$$\frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi \zeta}{\delta} d\zeta = \frac{C' \delta^3}{2 a^2 n\pi} \left(1 - \frac{4}{n^2 \pi^2} \right), \quad (18)$$

n ungerade, Ausdrücke mit gerader Nummer werden gleich Null.

¹⁾ a in dieser Gleichung darf nicht mit dem Radius a verwechselt werden.
²⁾ Vgl. Frank-Mises [6], S. 558.

Durch Einsetzen in Gleichung (17) findet man

$$u = \frac{C' \delta z}{2a^2} - \frac{4 C' \delta^2}{a^2 \pi^3} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{1^3} \sin \frac{\pi z}{\delta} + \frac{e^{-\left(\frac{3a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{3^3} \sin \frac{3\pi z}{\delta} \dots + \frac{e^{-\left(\frac{n a \pi}{\delta}\right)^2 t}}{n^3} \sin \frac{n\pi z}{\delta} \right\} + \frac{C' \delta^3}{2a^2 \pi} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{2a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{2} \sin \frac{2\pi z}{\delta} + \frac{e^{-\left(\frac{4a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{4} \sin \frac{4\pi z}{\delta} \dots \right\}, \quad (19)$$

$$T - T_a = u - \frac{C' z^3}{2a^2} = \frac{C' z (\delta - z)}{2a^2} - \frac{4 C' \delta^2}{a^2 \pi^3} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{1} \sin \frac{\pi z}{\delta} + \frac{e^{-\left(\frac{3a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{3^3} \sin \frac{3\pi z}{\delta} \dots \right\} + \frac{C' \delta^2}{2a^2 \pi} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{2a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{2} \sin \frac{2\pi z}{\delta} + \frac{e^{-\left(\frac{4a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{4} \sin \frac{4\pi z}{\delta} + \dots \right\}. \quad (20)$$

Wir suchen die Temperatur in der Schichtmitte $z = \frac{\delta}{2}$; $\sin \frac{2m\pi}{2} = 0$; $\sin \frac{(2m+1)\pi}{2} = \pm 1$.

$$T - T_a = \frac{C' \delta^3}{8a^2} - \frac{4 C' \delta^2}{a^2 \pi^3} \left\{ \frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{1} - \frac{e^{-\left(\frac{3a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{3^3} + \frac{e^{-\left(\frac{5a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{5^3} - \dots \right\}. \quad (21)$$

Für $t = \infty$ erhalten wir $T - T_a = \frac{C' \delta^3}{8a^2}$ und für $t = 0$ ist $T - T_a = 0$

$$T - T_a = \frac{C' \delta^3}{8a^2} \left\{ 1 - \frac{32}{\pi^3} \left[\frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{1} - \frac{e^{-\left(\frac{3a\pi}{\delta}\right)^2 t}}{3^3} + \dots \right] \right\}. \quad (22)$$

Im stationären Zustand wird $T_\infty - T_a = \frac{C' \delta^3}{8a^2}$.

Wir berechnen die Größe $\frac{T - T_a}{T_\infty - T_a}$ für eine organische Flüssigkeit: Octylalkohol mit den Konstanten $\lambda = 0,00040$; $\rho = 0,82$; $c = 0,523$.

Für eine Zeit von 30 Sekunden finden wir bei verschiedenen Werten der Spaltbreite δ :

δ	$\frac{T - T_a}{T_\infty - T_a}$
0,10	$1 - 1,04 \cdot 10^{-13}$
0,20	$1 - 1,04 \cdot 10^{-3}$
0,50	$1 - 0,34$
1,00	$1 - 0,78$

Bei einer Spaltbreite $\delta \leq 0,2$ cm erfolgt der Temperatenausgleich ziemlich rasch, und mit Rücksicht auf die experimentell verwendeten Zeiten dürfte unsere Annahme (S. 248) $T_a = T_b$ als berechtigt gelten. Bei größerem Abstände als $\delta = 0,2$ zwischen den Zylinderflächen erfordern die Versuche längere Zeitintervalle.

3. Berechnung von Brechungsindex in der Schicht und Strahlengang.

In einigen früheren Abhandlungen (Björnsthål [7], Snellman und Björnsthål [5]) wurde die Notwendigkeit dioptrisch einwandfreier Anordnung bei Messung der Strömungsdoppelbrechung betont. Der Halbschatten muß so beleuchtet sein, daß jeder seiner Punkte Licht von jedem Punkte der Lichtquelle empfängt. Obwohl dieser Grundsatz bei Messungen der Strömungsdoppelbrechung lediglich ausnahmsweise zur Anwendung gekommen zu sein scheint, wollen wir im folgenden doch davon ausgehen, daß der Strahlengang korrekt angeordnet sei, wenn der Rotor stillsteht. Zwecks Vereinfachung der Rechnungen setzen wir weiterhin voraus, daß das in den Apparat eintretende Licht aus nahezu parallelen Strahlen bestehe.

Wegen des Temperaturgradienten [Gleichung (9a)] variiert auch der Brechungsindex der Schicht. Ist der Brechungsindex der Flüssigkeit n_a an der inneren Zylinderfläche und n in einer Schicht im Abstände r von der Achse, so wird

$$\begin{aligned} n - n_a &= (T - T_a) \frac{\Delta n}{\Delta T} \\ &= -k'(T - T_a) = -\frac{2k'\eta G_0^2 \alpha^4 (r-a) [\delta - (r-a)]}{J(b^2 - a^2)\lambda}. \end{aligned} \quad (23)$$

Wir nehmen $k' = -\Delta n/\Delta t$ als eine Konstante an.

Mittels Einführung einer von der Oberfläche des inneren Zylinders gerechneten Koordinaten $z = r - a$ und der Annahme b/a nahe gleich 1 finden wir

$$n - n_a = -\frac{k'\eta G_0^2}{2J\lambda} z(\delta - z) = -kz(\delta - z), \quad k = \frac{k'\eta G_0^2}{2J\lambda}. \quad (24)$$

Der Brechungsindex n hat für $z = \delta/2$ ein Minimum.

Medien mit veränderlichem Brechungsindex hat man in der Theorie der astronomischen und terrestrischen Refraktion studiert (vgl. Gans [8]), sowie in der Theorie der Diffusionsmethodik (vgl. Lamm [9]). Um einen Ausdruck für die Bahnkurve eines Lichtstrahles zu finden, geht man von

Fermats Prinzip aus. Sind n der Brechungsindex, x, y, z ein Koordinatensystem und ds ein Linienelement der Bahnkurve, so gilt

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{dx}{ds} \right) = \frac{\partial n}{\partial x}, \quad \frac{d}{ds} \left(n \frac{dy}{ds} \right) = \frac{\partial n}{\partial y}, \quad \frac{d}{ds} \left(n \frac{dz}{ds} \right) = \frac{\partial n}{\partial z}.$$

Das einfallende Licht denken wir uns parallel mit der Achse des Apparates und wählen das Koordinatensystem so, daß die x -Achse eine Generatrix für die innere Zylinderfläche darstellt. Fig. 2 zeigt einen Schnitt des

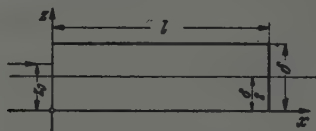


Fig. 2. Koordinatensystem xz .
Abstand zwischen den Zylinderflächen, δ .

Zwischenraumes der Zylinderflächen. Wir betrachten einen Sektor mit so kleinem Zentriwinkel, daß der Querschnitt des Lichtbündels als rechtwinklig angesehen werden darf. Ferner ist

$$\frac{dn}{dx} = \frac{dn}{dy} = 0, \quad n \frac{dx}{ds} = K. \quad (25)$$

Es ist

$$\left(\frac{dz}{ds} \right)^2 = 1 - \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 = 1 - \frac{K^2}{n^2},$$

durch Division mit (25) folgt

$$dz = \frac{-K dz}{\sqrt{n^2 - K^2}}. \quad (26)$$

Gemäß Gleichung (24) haben wir

$$n = n_a - kz(\delta - z) = n_a \left[1 - \frac{kz}{n_a} (\delta - z) \right],$$

oder

$$n^2 = n_a^2 \left[1 - \frac{2kz}{n_a} (\delta - z) \right], \quad n^2 - K^2 = n_a^2 \left[1 - \frac{2kz(\delta - z)}{n_a} \right] - K^2.$$

Diese letzte Gleichung führen wir in (26) ein und setzen voraus, daß das einfallende Licht, wenn es das Medium trifft, parallel ist, d. h.

$$\frac{dz}{ds} = 0 \text{ für } z = z_0, \quad n_a^2 \left[1 - \frac{2kz_0(\delta - z_0)}{n_a} \right] = K^2.$$

Wir erhalten

$$dx = \frac{-dz}{\sqrt{\frac{2k}{n_a} \{z_0(\delta - z_0) - z\delta + z^2\}}},$$

$$x \sqrt{\frac{2k}{n_a}} = \ln \frac{z - \frac{\delta}{2} + \sqrt{z_0(\delta - z_0) - 2\delta + z^2}}{z_0 - \frac{\delta}{2}},$$

oder

$$z = \frac{\delta}{2} + \left(z_0 - \frac{\delta}{2}\right) \cosh x \sqrt{\frac{2k}{n_a}} = \frac{\delta}{2} + \left(z_0 - \frac{\delta}{2}\right) \cosh x G_0 \sqrt{\frac{k' \eta}{n_a \lambda J}}. \quad (27)$$

Dies ist der Ausdruck für den Strahlenweg, wenn das Licht die ganze Zeit nach dem Eintritt sich im Medium befindet. Die Strahlen verlaufen symmetrisch zu der Ebene $z = \delta/2$.

Nun wenden wir die Formel auf einige konkrete Fälle an. Für Oktylalkohol ist bei $t = 20^\circ$: $\eta = 0,0905$, $k' = -\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0,000403$, $n_a = 1,430$, $\lambda = 0,00040$ (L.-B.). Ferner ist $1/J = 0,24 \cdot 10^{-7}$

$$\sqrt{\frac{2k}{n_a}} = G_0 \sqrt{\frac{k' \eta}{n_a \lambda J}} = G_0 \times 0,39 \cdot 10^{-4}.$$

Die Länge des Strömungsapparates setzen wir gleich l , der Zwischenraum der Zylinderflächen ist δ .

Die X-Koordinaten der Punkte, auf welchen die Strahlen die Wände treffen, ergeben sich aus Gleichung (27) für $Z = 0$ und $Z = \delta$. Drücken wir $z_0 - \delta/2$ in Bruchteilen von $\delta/2$, $z_0 - \delta/2 = \nu (\delta/2)$ aus, so wird die Bahnkurve

$$\frac{z - \delta/2}{\delta/2} = \nu \cosh x \sqrt{\frac{2k}{n}} \quad (28)$$

und der Schnittpunkt mit den Wänden $x_1 = \frac{1}{\sqrt{2k/n_0}} \operatorname{arccosh} 1/\nu$; für gleiches ν ist x_1 unabhängig von δ .

In der nachstehenden Tabelle finden sich einige Werte von x_1 für einen Gradienten $G_0' = 10^4$.

ν	x_1	ν	x_1
0,9	1,20	0,4	4,02
0,8	1,77	0,25	5,38
0,6	2,82	0,10	7,7
0,5	3,38	0,04	10,0

Für einige Werte von ν bei einem 10 cm langen Apparat ist das Resultat in Fig. 3 dargestellt. Die Größe δ ist in übertrieben großem Maßstabe gezeichnet. Hierbei besteht jedoch nur die Einschränkung, daß der Gradient G_0 kleiner sein muß als der kritische Wert für Turbulenz. Für $\delta = 0,5$ mm, $a =$ etwa 4,0 cm und $\eta = 0,1$ ist z. B. $G_{krit} = 14000$.

Aus der Tabelle und den Kurven in den Figuren geht hervor, daß der entstandene Gradient des Brechungsindex völlig ausreicht, um den normalen Strahlengang gänzlich zu entstellen. Nur Strahlen, die die Zelle

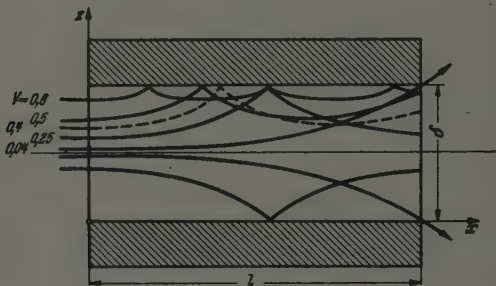


Fig. 3. Strahlengang infolge Gradienten des Brechungsindex.

nahe der Zentralebene $z = \delta/2$ treffen, können durchgehen, ohne die Wände zu treffen. Genauer bestimmt darf der Abstand $z_0 - \delta/2 = \nu (\delta/2)$ nicht größer sein als entsprechend

$$\nu = \frac{1}{\cosh l \sqrt{\frac{2k}{n}}} \quad (30)$$

wenn $l = 10$ cm; $\nu = \pm 0,0405$.

Nur der Bruchteil 0,04 des einfallenden Lichtbündels geht durch, ohne die Wände zu treffen, die übrigen Strahlen werden reflektiert. Mit Hilfe der vorstehenden Theorie läßt sich leicht zeigen, daß die Bahn des reflektierten Strahles aus der des ursprünglichen sich durch Spiegelung in einer Ebene $x = x_1$ ergibt. Dies gilt jedoch nur bis zu der Ebene $x = 2x_1$, wo der Strahl wieder parallel zur x -Achse wird. Hinter dieser Ebene beschreibt der Strahl eine gleiche Bahn wie nach dem Eintritt in die Zelle.

Einige dieser reflektierten Strahlen sind in Fig. 3 eingezeichnet. Das aus dem Apparat austretende Licht besteht aus einem Gemisch von direktem und im wesentlichen einmal oder auch mehrere Male reflektiertem Lichte.

Die Menge des direkt durchgehenden Lichtes bei variablem Gradienten. Nach Gleichung (30) wird der Bruchteil unreflektiert durchgehenden Lichtes durch ν ausgedrückt. Man kann auch sagen: ν ist die Ablendung, welche vor Eintritt des Lichtes in den Apparat einzustellen ist, damit das

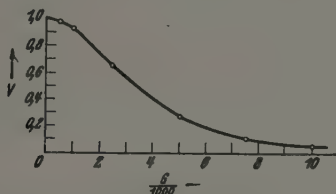


Fig. 4. Die notwendige Ablendung ν bei variablen Gradienten G .

austretende Licht kein reflektiertes enthält. Nach einer dritten Ausdrucksweise ist die Größe x_1 die größte für Ausbildung korrekten Strahlenganges bei gegebenem Werte von ν zulässige Länge des Apparates.

In Fig. 4 ist ν für Octylalkohol und für verschiedene Werte von G_0 eingezeichnet.

Aus der Kurve geht hervor, daß der Hauptteil des Lichtes reflektiert ist, wenn $G_0 > 3500$.

Einige Werte von x_1 für $G_0 = 10000$, 5000 und 2500 folgen in nachstehender Tabelle:

ν	$x_1 (G = 10000)$	$x_1 (G = 5000)$	$x_1 (G = 2500)$
0,9	1,20	2,40	4,8
0,8	1,77	3,54	7,08
0,75	2,03	4,06	8,12
0,6	2,82	5,64	11,28
0,5	3,38	6,76	
0,4	4,02	8,04	
0,1	7,7	7,7	
0,04	10,0		

Siehe auch Fig. 5, in welcher die Bahnkurven für kritischer Ablendung entsprechende Strahlen eingezeichnet sind.

Durch diese notwendige Ablendung erfährt die scheinbare Oberflächenhelligkeit des Halbschattens eine Verminderung. Es besteht eine Grenze, bei der eine Messung nicht mehr möglich ist.

Einige Beispiele. Für Octylalkohol liegen Messungen von Sadron (l. c.) mit Gradienten bis zu $G_0 = 1,2 \cdot 10^4$ und $l = 9,8$ cm vor. Als Viskosität

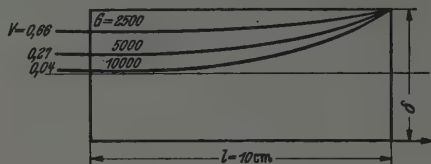


Fig. 5. Strahlengang bei verschiedenen Gradienten.

gibt Sadron $\eta = 0,089$ für $t = 18^\circ$ an. Mit den früher angegebenen Werten von n_a , k' und λ finden wir für $\sqrt{2k/n_a} = 0,46$. Nach Gleichung (30) ist

$$\nu = \frac{1}{\cosh l \sqrt{\frac{2k}{n_a}}} = 0,02.$$

Für $G_0 = 0,6 \cdot 10^4$ wird $\nu = 0,13$.

Octylalkohol wurde auch von Snellman und Björnsthål [5] gemessen, in einem Apparat mit $l = 7,0$ cm. Mit früher angegebenen Werten der Konstanten und $G_0 = 1,0 \cdot 10^4$ ergibt sich $\nu = 0,13$ und für $G_0 = 0,5 \cdot 10^4$ $\nu = 0,48$.

An Heptylalkohol wurden von Buchheim, Stuart und Menz [10] Messungen vorgenommen. Apparatlänge $l = 15,0$ cm, Gradient $G_0 = 4300$, $t = 16^\circ$. Aus den Werten $\eta = 0,0466$, $\lambda = 0,00041$, $n = 1,436$, $k' = 0,00035$ folgt $\nu = 0,36$.

Dieselben Autoren untersuchten Anilin

$\eta = 0,048$ ($t = 16^\circ$); $\lambda = 0,00041$ ($t = 20^\circ$), $n = 1,586$; $\nu = 0,28$.

Winkler [10a] untersuchte Benzol in einem Apparat mit äußerem rotierenden Zylinder, um größere Gradienten zu bekommen. Die Länge des Apparates war $l = 19,2$ cm. Entsprechend den verwendeten Gradienten findet man folgende Werte für ν .

G	ν
7 710	0,18
11 600	0,055
14 000	0,026

($\eta = 0,0065$; $t = 18^\circ$; $\lambda = 0,00030$; $n_0 = 1,50$; $k' = 0,000645$.)

Andere organische Flüssigkeiten. Bei anderen organischen Flüssigkeiten ist der Wärmeleitungskoeffizient von der Größe $\lambda = 0,0004$, der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex variiert zwischen $k' = -\Delta n/\Delta t = 0,0003 - 0,0007$. Für eine Überslagsrechnung setzen wir $k' = 0,0004$. Der Brechungsindex liegt zwischen 1,4 und 1,6, angenommen 1,4. Für den Einfluß der Viskosität finden wir bei einem Gradienten¹⁾ $G_0 = 10^4$ und den Apparatlängen $l = 10$ sowie $l = 5$ cm; $l \sqrt{2k/n} = 1,81 \, l \sqrt{\eta}$.

η	$\nu (l = 10 \text{ cm})$	$\nu (l = 5,0 \text{ cm})$
0,2	< 0,0	0,11
0,1	0,03	0,25
0,05	0,11	0,44
0,01	0,50	0,82
0,005	0,69	0,91

Hauptsächlich sind es Flüssigkeiten mit großer Viskosität, welche den durch einen kleinen Wert von ν charakterisierten anomalen Strahlengang zeigen. Der Zusammenhang geht aus Fig. 6 hervor.

Beobachtungen beschrieben von Snellman und Björnsthål ([5], S. 460) bestätigen die Theorie. „Bei den höher viskosen Flüssigkeiten

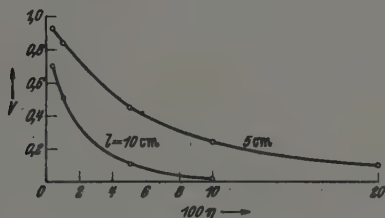


Fig. 6. Abhängigkeit der Größe ν von der inneren Reibung η .

trat außerdem für größere Umlaufzahl leicht Schlierenbildung auf. Das Bild (des Halbschattens) verlor an Lichtstärke, und es zeigte sich Neigung zum Auftreten von Nebenbildern. Bei solchen Flüssigkeiten muß man sich unterhalb der Grenze halten, bei der auf Grund von Erwärmung der rotierenden Schicht infolge der inneren Reibung derartige Schlieren aufzutreten beginnen.“

¹⁾ Die Spaltbreite wird als so abgemessen angenommen, daß Gradienten dieser Größe ohne Turbulenz realisiert werden können.

Im vorstehenden wurde die Spaltbreite δ als klein angenommen. Trifft das nicht zu, so bildet die Ebene (Ringfläche) $z = \delta/2$ keine Symmetrieebene des Strahlenganges. Ausgehend von Formel (8a) kann man zeigen, daß dann asymmetrische Beleuchtung des Halbschattens zustande kommt.

Asymmetrische Beleuchtung wird auch auftreten [vgl. die Auseinandersetzung über die Geschwindigkeitsfunktion, Ausdruck (22)], wenn die Versuche so oft wiederholt werden, daß eine Temperaturdifferenz $T_a - T_b$ zwischen dem inneren und dem äußeren Zylinder entsteht.

Bei mit Isoliermaterial überzogenen Zylindern komplizieren sich die Verhältnisse ebenfalls noch mehr und die Möglichkeit des Auftretens asymmetrischer Anomalien erweitert sich.

4. Einfluß der Reflexion.

Aus dem Vorstehenden folgt mit aller wünschenswerten Deutlichkeit, daß im großen und ganzen alle Messungen der Strömungsdoppelbrechung bei höheren Gradienten in teilweise reflektiertem Lichte ausgeführt worden sind. Man fragt sich deshalb, ob aus diesem Grunde alle diese Ergebnisse ohne weiteres zu verwerfen sind. Eine gewisse Übereinstimmung zwischen den mit verschiedenen Apparaten gefundenen Daten — z. B. den einigermaßen übereinstimmenden Werten der Doppelbrechungskonstanten von Octylalkohol nach Sadron sowie Snellman-Björnsthål — weist darauf hin, daß die Resultate nicht völlig wertlos sind. Darauf deutet auch der einigermaßen lineare Zusammenhang zwischen Phasendifferenz und Gradient.

Wir wollen den Einfluß der Reflexion untersuchen. Es trete ein Strahl von links (Fig. 7) in die Flüssigkeit, passiere das doppelbrechende Medium in der x -Richtung und werde im Punkte M reflektiert.

In der Flüssigkeit liegen die Hauptschwingungsrichtungen längs ξ und η . Die Umlaufsrichtung des inneren Zylinders sei so gewählt, daß der Winkel χ zwischen ξ und y gleich 45° oder kleiner ist. Der Schwingungszustand in einem Querschnitt $A - A$ der Flüssigkeit kann, nachdem der Strahl eine Strecke x_1 durchlaufen hat, durch eine gewisse Phasenverschiebung Δ zwischen den η - und ξ -Komponenten und ein gewisses Amplitudenverhältnis charakterisiert werden. Der Strahl erreicht die eine Zylinderfläche im Punkte M und wird reflektiert.

Von der klassischen Theorie ausgehend (vgl. Drude [11]) kann man leicht zeigen, daß die Wirkung einer Reflexion an einer Metallfläche, ab-

gesehen von der Ablenkung des Strahles, äquivalent ist dem Durchgang durch ein doppelbrechendes Medium mit gegen die Metalloberfläche senkrechter Hauptschwingungsrichtung. Für einen bestimmten Einfallswinkel φ

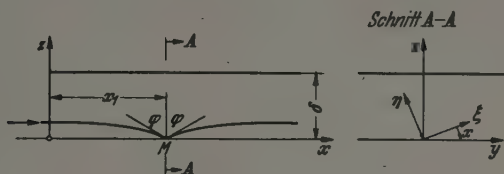


Fig. 7. Die Bahnkurve bei Reflexion.

kann man aus den optischen Konstanten des Metalls und dem Brechungsindex der umgebenden Flüssigkeit die für das äquivalente Medium charakteristischen Konstanten, Phasendifferenz Δ_r und Amplitudenverhältnis ϱ_r berechnen. Sodann ermittelt man die kombinierte Wirkung von Strömungsdoppelbrechung des Mediums und äquivalentem Medium.

Wir berechnen zunächst die Konstanten Δ_r und $\varrho_r = \operatorname{tg} \psi$. Die Reflexion erfolgt in der Ebene xz und der Einfallswinkel ist φ (Fig. 7).

Wird statt x_1 die Größe ν eingeführt, so erhält man aus Gleichung (27)

$$\frac{dz}{dx} = \left(z_0 - \frac{\delta}{2}\right) \sqrt{\frac{2k}{n}} \sinh x_1 \sqrt{\frac{2k}{n}} = \left(z_0 - \frac{\delta}{2}\right) \sqrt{\frac{2k}{n_0}} \sqrt{\frac{1}{\nu^2} - 1},$$

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\delta/2}{z_0 - \delta/2} = \cosh x_1 \sqrt{\frac{2k}{n}}; \quad z_0 - \frac{\delta}{2} = \nu \frac{\delta}{2},$$

$$z' = \frac{dz}{dx} = \frac{\delta}{2} \sqrt{\frac{2k}{n}} \sqrt{1 - \nu^2}.$$

Für Octylalkohol mit den früher angegebenen Konstanten haben wir $\sqrt{2k/n} = 0,89 \cdot G \cdot 10^{-4}$ und erhalten für z' :

δ	ν	z'	$\Delta_r (G_0 = 10000)$	$\Delta_r (G_0 = 5000)$
0,2	0,9	0,017	3,6°	1,8°
	0,5	0,034	7,2	3,6
	0,2	0,038	8,0	4,0
0,1	0,9	0,0085	1,8	0,9
	0,5	0,017	3,6	1,8
	0,2	0,019	4,0	2,0
0,05	0,9	0,004	0,85	0,42
	0,5	0,009	1,9	0,95
	0,2	0,010	2,1	1,05

Da z' klein ist, wird der Einfallswinkel nahe 90° . $\varphi = \pi/2 - z'$. Die Phasendifferenz Δ_r ergibt sich nach Drude (l. c.) zu $\text{tg } \Delta_r = \sin \Theta \text{ tg } 2P$; $\cos 2\psi = \cos \Theta \sin 2P$; $\text{tg } \Theta = K$; $\text{tg } P = \frac{n\sqrt{1+\kappa^2}}{n_0 \sin \varphi \text{ tg } \varphi}$; $\varphi = \frac{\pi}{2} - z'$.

Die Zylinderflächen seien als vernickelt angenommen. Nach Meier [12] ist für Nickel und $\lambda = 589 \text{ m}\mu$: $n = 1,30$, $\kappa = 1,97$. Für die Flüssigkeit ist $n_0 = 1,4$; $\text{tg } \varphi = \cotg z' = 1/z'$ (z' klein; $\sin \varphi = 1$)

$$\text{tg } \Theta = 1,97; \quad \text{tg } P = 2,1 z',$$

$$\sin \Delta_r = 3,7 z'; \quad \cos 2\psi = 1,9 z'.$$

$\varrho_r = \text{tg } \psi$ wird nahe gleich 1. In der Tabelle oben sind einige Werte der Phasendifferenz Δ_r angeführt. Vom Standpunkte der Metalloptik betrachtet sind sie klein, gegenüber den durch die Strömungsdoppelbrechung verursachten jedoch höchst beträchtlich.

Durch Anwendung des gebräuchlichen Poincaré-Diagramms (Fig. 8) erhalten wir sodann den kombinierten Effekt von Strömungsdoppelbrechung:

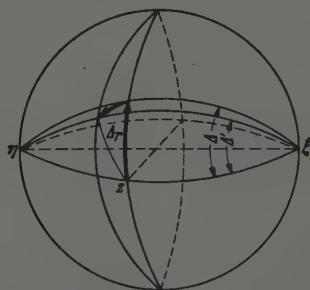


Fig. 8. Abhängigkeit der resultierenden Phasendifferenz Δ' von den Größen Δ und Δ_r bei gewöhnlichen Flüssigkeiten.

Hauptschwingungsrichtung ξ , Phasendifferenz Δ , Amplitudenverhältnis ϱ , und von Doppelbrechung durch Reflexion: Hauptschwingungsrichtung z , Phasendifferenz Δ_r , Amplitudenverhältnis ϱ_r .

Zunächst beschäftigen wir uns mit dem Falle eines Winkels $\chi = 45^\circ$, wie er bei *gewöhnlichen Flüssigkeiten* vorliegt. Dem Diagramm Fig. 8 zufolge ist hier der Einfluß der Reflexion unbeträchtlich; approximativ kann man für den durch Reflexion entstandenen Fehler der Phase setzen: $\Delta - \Delta' = \Delta (1 - \cos \Delta_r) = 2 \Delta \left(\sin \frac{\Delta_r}{2} \right)^2$. Für z. B. $\Delta_r = 80^\circ$ ergibt

sich $\Delta - \Delta' = 0,01$. Der Fehler der Phasendifferenz ist gering. Hierin liegt die Erklärung der in gewissen Fällen vorhandenen Übereinstimmung der Meßergebnisse.

Bei mehrfach reflektierten Strahlen wird die Phasendifferenz natürlich größer. Das austretende Licht wird ein Gemisch aus direkt durchgegangenen

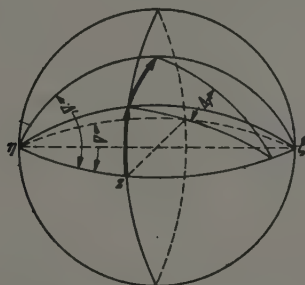


Fig. 9. Abhängigkeit der resultierenden Phasendifferenz Δ' von den Größen Δ und Δ_r bei kolloiden Lösungen.

und ein oder mehrere Male reflektiertem. Dieser Umstand dürfte die Ursache dafür sein, daß vollständige Kompensation oft nicht erreichbar war. Ein in die Augen fallender anderer Umstand ist Änderung des Azimuts der großen Achse durch Reflexion; dies stimmt auch zu gewissen beobachteten Anomalien. Wenn der durch einen Reflex entstandene Fehler nicht groß ist, so setzt das allerdings offenbar voraus, daß die Metalloberfläche eben und frei von Herstellungsfehlern ist, schließt aber keineswegs eine Stütze für die unbewußt nach diesem „Reflexionsverfahren“ ausgeführten Messungen ein.

An der anderen Seite ist es möglich, durch ein besonderes Studium der Reflexion eine Methode herauszufinden, um bei hohen Gradienten Messungen machen zu können.

Im allgemeinen Falle ist der Winkel $\chi < 45^\circ$; es handelt sich ja besonders um *kolloide Lösungen* und solche von *hochmolekularen Stoffen*. Gelegentlich ist der Winkel χ nahe gleich Null. Hier bedeutet der Einfluß der Reflexion etwas ganz anderes. Aus dem für kleinen Wert von χ gezeichneten Diagramm Fig. 9 ersehen wir, daß die Phasendifferenz Δ_r sich näherungsweise zur Strömungsdoppelbrechung Δ addiert; alternativ kann auch Subtraktion in Frage kommen. Die Erscheinung fällt in dem Maße, wie die Anzahl der Reflexionen mit dem Gradienten zunimmt, mehr und

mehr ins Gewicht, und es können die eigentümlichsten Zusammenhänge zwischen scheinbarer Phasendifferenz und Gradient zustande kommen.

Über die Maßnahmen zur Beseitigung des anomalen Strahlenganges will ich in einer folgenden Abhandlung berichten.

Die Untersuchungen sind mit Unterstützung von der Rockefeller-Stiftung ausgeführt.

Upsala (Schweden), Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium.

Schrifttum.

- 1] D. Vorländer u. P. Specht, ZS. f. phys. Chem. **178**, 93, 1936. —
- 2] G. I. Taylor, Phil. Trans. London Roy. Soc. (A) **223**, 289, 1923; Proc. Roy. Soc. London (A) **157**, 558, 1936. — 3] H. Lamb, Hydrodynamics, 6th Ed., p. 580. Cambridge 1932. — 4] C. Sadron, Journ. d. Phys. (VII), 263, 1936. — 5] O. Snellman u. Y. Björnsthål, Koll.-Beihefte **52**, 403, 1941. — 6] P. Frank-R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. — 7] Y. Björnsthål, Journ. opt. soc. Amer. **29**, 202, 1939. — 8] R. Gans, Handbuch der Experimentalphysik **19**, 343. — 9] O. Lamm, Diss. Upsala 1937. — 10] W. Buchheim, H. A. Stuart u. H. Menz, ZS. f. Phys. **112**, 407, 1939. — 10a] E. Winkler, ebenda **118**, 240, 1941. — 11] P. Drude, Lehrbuch der Optik. 3. Aufl. Leipzig 1912. S. 345. — 12] W. Meyer, Ann. d. Phys. (4) **31**, 1017, 1910. — L.-B. = Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

Die Struktur des explosiblen Antimons und des glasigen Selen.

Von H. Hendus, Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1942.)

I. Am explosiblen Antimon werden erstmals Röntgeninterferenzen beobachtet. — Auswertung der Intensitätskurve mittels Fourier-Analyse. — Bestimmung der Atomverteilung. — II. Ermittlung der Atomverteilung des glasigen Selen in gleicher Weise.

I. Explosibles Antimon¹⁾.

1. Einleitung.

Außer dem metallischen Antimon gibt es noch drei metastabile Modifikationen dieses Metalls: das schwarze, das gelbe und das explosible Antimon, das durch Elektrolyse der sauren, wässrigen Lösung von SbCl_3 entsteht. Während das schwarze und das gelbe Antimon schon bei gewöhnlicher Temperatur bzw. bei -50°C in das metallische Antimon übergehen, ist das explosible Antimon wesentlich beständiger. Erst durch mechanische Erschütterung oder durch Erwärmen auf etwa 160°C geht das explosible Antimon unter Ausstoßen kleiner Wölkchen grünlicher Färbung, verbunden mit stärkerer Wärmeentwicklung ($19,5\text{ cal/g}$), in das metallische Antimon über.

Die erste röntgenographische Untersuchung des explosiblen Antimons lieferte Böhm²⁾. Er konnte auf den Aufnahmen keinerlei Interferenzen feststellen. Nach der Umwandlung traten die Interferenzen des kristallinen Antimons, das eine rhomboedrische Struktur besitzt, auf. Später untersuchte dann auf Veranlassung von Schulze und Steinwehr³⁾ G. Sachs das explosible Antimon. Auch er konnte keine charakteristischen Interferenzen des explosiblen Antimons beobachten, dagegen zeigten sich scharfe Linien, die vom Gitter des SbCl_3 herrührend gedeutet wurden. Man nahm daher an, daß das explosible Antimon ein mechanisches Gemisch von amorphem Antimon und kristallisiertem SbCl_3 sei. Diese Anschauung wurde durch die Untersuchung von Schulze und Steinwehr noch bekräftigt, die neben anderen physikalischen Eigenschaften den spezifischen

¹⁾ Die Veröffentlichung der im Frühjahr 1940 abgeschlossenen Untersuchungen konnte aus äußeren Gründen erst jetzt erfolgen. — ²⁾ J. Böhm, ZS. f. anorgan. Chemie **149**, 217, 1925. — ³⁾ H. v. Steinwehr u. A. Schulze, ZS. f. Phys. **63**, 815, 1930.

Widerstand des explosiblen Antimons bestimmten und fanden, daß dieser 50- bis 90000mal so groß ist wie der des kristallinen Antimons.

Das explosive Antimon wurde auf Grund dieser experimentellen Befunde als ein rein amorpher Stoff angesehen. Die Sb-Atome würden sich demnach bei der Elektrolyse ohne jeden Ordnungsgrad an die Kathode anlagern. In einer neueren Arbeit untersucht Prins¹⁾ mittels Elektronenstrahlen Antimon, das im Hochvakuum in dünnen Schichten auf Cellulose aufgedampft wurde. Bei der Durchstrahlung sehr dünner Schichten findet Prins schwach verbreiterte, aber sonst noch recht scharfe Beugungsringe mit abnehmender Intensität nach größeren Winkeln. Die Lage der ersten beiden Interferenzen stimmt mehr oder weniger gut mit der Lage der Ringe des kristallinen Antimons überein. Er vertritt die Ansicht, daß die beobachteten Interferenzen durch eine flüssigkeitsähnliche Packung kugelförmiger Sb-Atome bedingt seien. Die später am explosiblen Antimon von Prins²⁾ durchgeführte Widerstandsmessung und Bestimmung der diamagnetischen Suszeptibilität bestätigten seine frühere Annahme und führten zu dem wahrscheinlichen Schluß, daß es sich bei dem explosiblen Antimon um einen Zustand unterkühlter Flüssigkeit handelt. Kirchner³⁾ und Hass⁴⁾ beobachteten mit Elektronenstrahlen am aufgedampften Antimon die gleichen Interferenzen wie Prins, sind jedoch dagegen der Meinung, daß es sich um eine Verbreiterung der kristallinen Interferenzen handle, und somit das metallische Antimon in kolloidaler Form vorliege.

Nun fand Richter im Verlauf bisher noch unveröffentlichter Versuche, die am hiesigen Institut durchgeführt wurden, am explosiblen Antimon, das mittels Elektrolyse hergestellt wurde, die genau gleichen Elektronenbeugungsinterferenzen, wie sie von Kirchner bzw. Prins beobachtet wurden. Damit lag die Vermutung nahe, daß auch die von Kirchner bzw. Prins am aufgedampften Antimon beobachtete Interferenzerscheinung dem explosiblen Antimon zuzuordnen sei. So schien es angezeigt, trotz der früheren negativen Röntgenbefunde das explosive Antimon abermals auf seine Struktur hin röntgenographisch zu untersuchen.

2. Versuchsanordnung.

a) *Präparat.* Bei Stoffen mit großem Schwächungskoeffizienten werden durch Absorption im stäbchenförmigen Präparat die Intensitäten

¹⁾ J. A. Prins, *Nature* **27**, 761, 1933. — ²⁾ J. A. Prins, ebenda **136**, 299, 1935. — ³⁾ F. Kirchner, *ZS. f. Phys.* **76**, 576, 1932. — ⁴⁾ G. Hass, *Naturwissensch.* **25**, 232, 1937.

bei kleinen Streuwinkeln besonders stark geschwächt¹⁾ und sind daher nur ungenau zu vermessen. Bei einem Antimonstäbchen von 0,5 mm Durchmesser und Mo-Strahlung z. B. beträgt die bei $2\vartheta = 14^\circ$ beobachtete Streuintensität nur etwa $\frac{1}{10}$ der Streuintensität bei $2\vartheta = 90^\circ$. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse bei einer Platte, wie aus der weiter unten angeführten Absorptionskorrektionsformel für die Platte hervorgeht. Hinzu kommt noch, daß die Herstellung einer glatten Fläche aus explosiblem Antimon möglich war, während die Anfertigung eines exakt zylindrischen Stäbchens nicht gelang. Zu diesem Zweck wurde ein Kupferblöckchen von $18 \times 22 \times 2 \text{ mm}^3$ Größe mit abgerundeten Kanten einseitig mit Schmirgelpapier 4/0 plangeschmirlt. Die übrigen Flächen wurden zur Vermeidung eines Sb-Niederschlags mit einem Schutzüberzug aus Pizein versehen. Zur Elektrolyse wurde eine SbCl_3 -Lösung verwendet, wobei 400 g Salz in 1 Liter H_2O gelöst wurden, und der eine ausreichende Menge konzentrierter Salzsäure zur Auflösung des entstehenden Niederschlags von basischem Salz hinzugefügt wurde. Die Anode bestand aus reinstem kristallisiertem Antimon. Die Stromdichte betrug 0,022 Ampere pro cm^2 und die Niederschlagsdauer 20 Stunden. Die niedergeschlagene Schicht wurde in $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ausgewaschen, darauf in H_2O gewässert und dann getrocknet. Die 0,6 bis 0,7 mm dicke Antimonschicht von $10 \times 18 \text{ mm}^2$ war vollkommen glatt.

b) *Aufnahmekammer.* Als Aufnahmekammer diente eine Debye-Kammer von 81,5 mm Durchmesser. Die Probe konnte zentrisch in der Kammer auf einem drehbaren Tischchen befestigt werden. Das Röntgenstrahlbündel fiel durch 2 Schlitzblenden unter einem festen Winkel α auf das Präparat. Der Einfallswinkel α betrug bei Aufnahmen mit Cu-Strahlung 15° und bei den Aufnahmen mit Mo-Strahlung 8° . Die Blenden hatten einen Abstand von 55 mm und eine Öffnung von $0,2 \times 2 \text{ mm}$, so daß die bestrahlte Fläche 1,5 bzw. 2,8 mm^2 betrug. Die Kammer wurde während der Aufnahme evakuiert, um die stark störende Streuung an Luft auszuschalten.

c) *Erzeugung der Strahlen.* Bei quantitativer Auswertung der Röntgenaufnahmen ist auf strenge Monochromasie der Strahlung zu achten. Günstiger als die Verwendung nur selektiv gefilterter Strahlung ist das Einschalten eines Kristallmonochromators; hierdurch wird das Bremsspektrum, das bei der Untersuchung von Flüssigkeiten und amorphen Stoffen oft unechte Maxima in der gestreuten Intensitätsverteilung hervorruft, ausgeschaltet²⁾³⁾.

¹⁾ F. C. Blake, Rev. Modern Phys. 5, 169, 1933 u. A. Claassen, Phil. Mag. 9, 57, 1930. — ²⁾ J. Thibaud u. J. J. Trillat, ZS. f. Phys. 61, 816, 1930. — ³⁾ J. Fankuchen, Nature 139, 193, 1937.

Die für die Aufnahmen verwendete Cu- bzw. Mo-Strahlung wurde durch Reflexion an der (002)-Ebene eines Pentaerythritkristalls¹⁾ monochromatisiert²⁾ (Glanzwinkel = $10^{\circ}4'$ bzw. $4^{\circ}36'$). Zur Intensitätssteigerung der reflektierten Cu-Strahlung war der Kristall unter einem Winkel von 5° zur Reflexionsebene angeschliffen³⁾. Die Aufnahmedauer betrug bei Verwendung von Agfa-Laue-Film für Cu-Strahlung (85 kV, 20 mA) 34 Stunden, für Mo-Strahlung (46 kV, 10 mA) 60 Stunden.

Die durch die Cu- und Mo-Strahlung angeregte Sb L-Eigenstrahlung wurde bei allen Aufnahmen durch eine vor dem Film befindliche 0,035 mm dicke Al-Folie weggefiltert⁴⁾.

Zur genauen Feststellung der Interferenzlage wurden besondere Eichaufnahmen hergestellt. Zu diesem Zweck wurde im Anschluß an die Sb-Belichtung Goldpulver auf das explosible Antimon aufgeschwemmt und noch weitere 5 Stunden exponiert.

3. Auswertung der Aufnahmen.

Die am explosiblen Antimon mit Kupfer- und Molybdänstrahlung hergestellten Debye-Aufnahmen zeigen die Fig. 1a und 1b. Abweichend von den bisherigen Untersuchungsergebnissen wurden hier zum ersten Male mit Röntgenstrahlen am explosiblen Antimon eine Reihe verhältnismäßig scharfer Interferenzen beobachtet. Diese sind besonders gut auf der Fig. 1b zu erkennen.

Die früheren Röntgenuntersuchungen am explosiblen Antimon [Böhm, Steinwehr u. Schulze (l. c.)] hatten vermutlich aus folgenden Gründen ein negatives Ergebnis: 1. Die Aufnahmen wurden an den ungünstigen stäbchenförmigen Präparaten durchgeführt; 2. dem vorhandenen schwachen Streubild überlagerten sich bei Verwendung gefilterter oder ungefilterter Strahlung und zu hoher Röhrenspannung der kontinuierliche Untergrund der gestreuten Bremsstrahlung und die angeregte Sb L-Eigenstrahlung.

Um die Aufnahmen nach der von Debye und Menke⁵⁾ mit Erfolg auf das Quecksilber angewandten und später von Warren und Gingrich⁶⁾

¹⁾ Herrn Prof. Dr. R. Brill, Darmstadt, sei an dieser Stelle für die dem Institut überlassenen Pentaerythritkristalle herzlich gedankt. — ²⁾ Die bei Verwendung gefilterter Strahlung beobachtete Änderung der gestreuten Intensitäten und deren Einfluß auf das Endergebnis wird am Schluß dieses Kapitels eingehender behandelt. — ³⁾ J. Fankuchen, l. c. — ⁴⁾ Hierdurch Intensitätsschwächung der Sb L_{α} -Strahlung auf 1,4%, der Cu K_{α} -Strahlung auf 61% und der Mo K_{α} -Strahlung auf 95%. — ⁵⁾ P. Debye u. H. Menke, Ergebnisse d. techn. Röntgenkunde II u. Phys. ZS. 31, 797, 1930. — ⁶⁾ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Phys. Rev. 46, 368, 1934.

verallgemeinerten Fourier-Methode auswerten zu können, muß der Intensitätsverlauf der Aufnahmen in Abhängigkeit vom Winkel quantitativ festgelegt werden. Die Aufnahmen wurden mit dem lichtelektrischen



Fig. 1. a) Debye-Aufnahme an einer Platte aus explosiblem Antimon. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Einstrahlwinkel $\alpha = 15^\circ$.

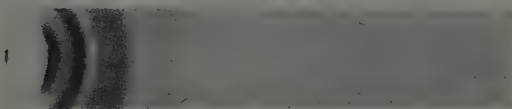


Fig. 1. b) Debye-Aufnahme an einer Platte aus explosiblem Antimon. $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$, Einstrahlwinkel $\alpha = 8^\circ$.

Registrierphotometer von Zeiss bei einer Spaltgröße von $0,4 \text{ mm}^2$ unter Benutzung von Schwärzungsmarken photometriert. An der erhaltenen Intensitätskurve sind folgende Korrekturen anzubringen:

Korrekturen.

a) *Absorption*. Diese läßt sich für plattenförmige Präparate nach einer von Debye und Menke (l. c.) abgeleiteten Formel leicht durchführen. Demnach ist die beobachtete Intensität zu dividieren durch den Faktor

$$Q = \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\vartheta - \alpha)},$$

wobei ϑ der Glanzwinkel und α der Einstrahlwinkel sind.

b) *Polarisation*. Bei Verwendung eines Kristallmonochromators ist die Polarisation des Röntgenlichtes bei der Reflexion am Kristall mit zu berücksichtigen. Nach Willem van der Grinten¹⁾ lautet der Polarisationsfaktor für den Fall, daß die Ablenkung des Röntgenstrahls am Kristall und am Präparat beide Male in einer Ebene erfolgt:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\varphi \cdot \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\varphi},$$

wobei φ der Glanzwinkel des Kristalls und ϑ der veränderliche Glanzwinkel am Präparat sind.

¹⁾ Willem van der Grinten, Phys. ZS. **34**, 609, 1933.

In Fig. 2 ist die korrigierte Intensitätskurve des explosiblen Antimons in Abhängigkeit von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ dargestellt. Die Molybdänaufnahme konnte von $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,125$, die Cu-Aufnahme von $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,136$ an ausgewertet werden. Bei $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,166$ wurden die Ordinaten der Cu-Aufnahme und der Molybdänaufnahme gleichgesetzt. Im gemeinsamen Streugebiet bis zu $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,63$ stimmen beide Intensitätskurven recht gut miteinander überein. In der Tabelle 1 sind die aus Fig. 2 gemäß der Braggschen Gleichung sich ergebenden Röntgenperioden d der Interferenzmaxima aufgeführt.

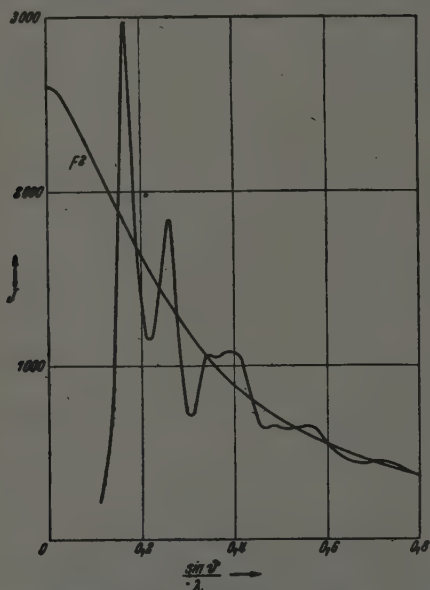


Fig. 2. Röntgenintensitätskurve (monochromatische Strahlung) des explosiblen Antimons mit angeglichenen Atomformfaktorkurve.

Gleichzeitig sind die mit Elektronenstrahlen von Prins ¹⁾ am *aufgedampften* Antimon und die von Richter am *elektrolytisch* hergestellten Antimon beobachteten d -Werte angegeben.

Die d -Werte von Prins und Richter stimmen trotz verschiedener Herstellungsart der Antimonfolien recht gut miteinander überein. Vergleicht man nun die mit Elektronenstrahlen beobachteten d -Werte mit dem

¹⁾ J. A. Prins, l. c.

Tabelle 1.

Beobachter	Herstellungsart	Strahlung	d_1	d_2	d_3	d_4
Hendus ..	elektrolytisch	Röntgenstrahlen	3,01 Å	1,92 Å	1,43 Å	1,27 Å
Richter ..	elektrolytisch	Elektronenstrahlen	3,03	1,90	1,48	1,25
Prins.....	aufgedampft	„	2,99	1,94	1,47	1,26

Röntgenbefund am explosiblen Antimon, so ist auch hier die Übereinstimmung eine recht gute. Offenbar handelt es sich bei beiden Elektronenuntersuchungen ebenfalls um die Struktur des explosiblen Antimons, zumal auch hier die amorphe Phase durch mechanische Erschütterung oder durch Erwärmen in die kristalline Struktur übergeführt werden kann.

Für $\frac{\sin \phi}{\lambda} > 0,8$ zeigt die Intensitätskurve keine Maxima und Minima mehr. Die bei diesen großen Streuwinkeln experimentell gefundene Streuintensität entspricht der kohärenten und inkohärenten Streuung eines freien Atoms, da in diesem Winkelgebiet die Streuung nicht mehr von der gegenseitigen Lage der Atome abhängig ist. Der Anteil der inkohärenten Streuung an der Gesamtstreuung ist jedoch infolge der höheren Ordnungszahl des Sb-Atoms so gering, daß er innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens unberücksichtigt bleiben kann. Es können nun die bisher in willkürlichen Einheiten festgelegten Intensitätswerte nach Warren¹⁾ in absolute Einheiten des Atomformfaktors F^2 übergeführt werden, indem die Atomfaktorkurve F^2 des Antimons bei $\frac{\sin \phi}{\lambda} = 0,8$ an die experimentelle korrigierte Intensitätskurve angeglichen wird, s. Fig. 2. Die eingezeichneten Atomfaktorwerte sind nach Thomas-Fermi berechnet.

4. Fourier-Analyse.

Aus der korrigierten Streuintensitätskurve kann die radiale Dichteverteilung der Atome bei einem einatomigen Stoff nach mathematischen Verfahren von Zernike und Prins²⁾, Debye³⁾ und Warren mit Mitarbeitern⁴⁾ erhalten werden. Nach dem Ansatz von Warren ist die radiale Dichteverteilung bei kristallinen und nichtkristallinen Stoffen gegeben durch die Gleichung

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin sr \, ds.$$

¹⁾ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, Phys. Rev. **48**, 368, 1934. —

²⁾ F. Zernike u. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **41**, 184, 1927. — ³⁾ P. Debye u. H. Menke, l. c. — ⁴⁾ B. E. Warren u. N. S. Gingrich, l. c.

Hierbei bedeutet $4\pi r^2 \varrho(r) dr$ die Zahl der Atome in der Kugelschale mit dem Abstand r und $r + dr$ von einem betrachteten Atom,

$$\varrho_0 = \frac{\text{Dichte } \sigma}{\text{Atomgewicht} \cdot \text{Masse des Wasserstoffatoms}}$$

die mittlere Dichte des untersuchten Stoffes, ausgedrückt in Atome/cm³. Der Auswertung wurde die Dichte des metallischen Antimons mit $\sigma = 6,69$ zugrunde gelegt und nicht die von Hofmann¹⁾ angegebene Dichte des explosiblen Antimons mit $\sigma = 5,78$, da durch Einschlüsse und Hohlräume

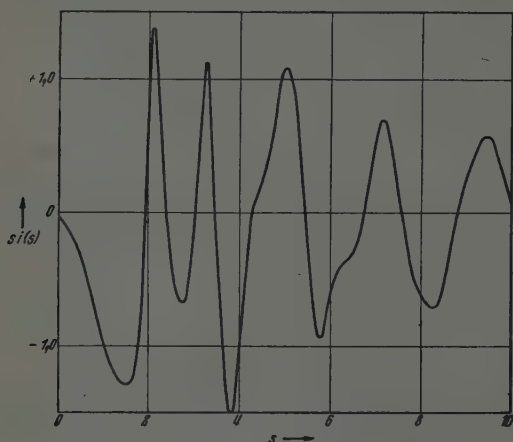


Fig. 3. Die Funktion $s \cdot i(s)$ beim explosiblen Antimon.

möglicherweise die Messung verfälscht ist. Weiter ist $s = 4\pi \cdot \frac{\sin \phi}{\lambda}$ und nach Zernike und Prins²⁾

$$i(s) = \frac{J}{F^2} - 1.$$

Durch Division der in Fig. 2 dargestellten kohärenten Streuintensität mit der klassischen Streuung F^2 und durch anschließende Subtraktion des Wertes 1 erhält man die Funktion $i\left(\frac{\sin \phi}{\lambda}\right)$. Diese Funktion mit s multipliziert und in Abhängigkeit von s aufgezeichnet ist in Fig. 3 dargestellt.

Um von der Dichteverteilungsfunktion auf die von Debye und Menke³⁾ eingeführte Wahrscheinlichkeitsfunktion der Atomverteilung zu

¹⁾ K. A. Hofmann u. U. R. Hofmann, Anorganische Chemie, 8. Aufl., 1939, S. 263. — ²⁾ F. Zernike u. J. A. Prins, l. c. — ³⁾ P. Debye u. H. Menke, l. c.

kommen ist die Gleichung der Dichtefunktion mit $4\pi r^2 \varrho_0$ zu dividieren. Das Verhältnis $\varrho(r)/\varrho_0$ ist die von Debye und Menke eingeführte Wahrscheinlichkeitsfunktion. W gibt für jedes r die Wahrscheinlichkeit an, von zwei markierten Atomen gleichzeitig das eine im Volumenelement dV_1 und das andere in dem in festem Abstand r davon befindlichen Element dV_2 anzutreffen. Es ist:

$$W = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \varrho_0} \cdot \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin sr \, ds.$$

Die Lösung des Integrals $\int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin sr \, ds$ wurde mit dem harmonischen Analysator durchgeführt. Die Analyse wurde für 57 verschiedene Werte des Parameters r durchgeführt¹⁾.

5. Ergebnisse.

Die so erhaltene radiale Dichteverteilung des explosiblen Antimons ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Kurve $4\pi r^2 \varrho_0$ stellt die mittlere Dichteverteilung bei gleichmäßiger Massenverteilung dar. Es treten bei $r = 2,89$, $4,29$ und $6,42 \text{ \AA}$ starke Maxima auf, während die dazwischenliegenden Gebiete ein Minimum der Atomanhäufung aufweisen.

Das zweite Maximum läßt durch seine unsymmetrische Form erkennen, daß eine Überlagerung zweier Maxima vorliegt. Die Aufteilung dieses Maximums ergibt ein schwaches Maximum bei $3,55 \text{ \AA}$ und ein stärkeres bei $4,29 \text{ \AA}$.

Die Fläche unter jedem Maximum der Kurve (Fig. 4) liefert nach Warren die zu der betreffenden Atomgruppe gehörende Anzahl der Atome. So wurde für die Fläche des ersten Maximums ziemlich genau die Zahl 4 ermittelt, während das zweite Maximum 2, das dritte 12 und das vierte Maximum 80 Atome ergab.

In der aus der Dichteverteilung abgeleiteten Funktion W treten die einzelnen Maxima deutlicher hervor, da diese Funktion von r abhängig ist und nicht von r^2 , wodurch bei der Dichtefunktion eine Verzerrung in der Ordinatenrichtung hervorgerufen wird. Die Wahrscheinlichkeit der Atomverteilung ist in Fig. 5 wiedergegeben. Sehr scharf hebt sich die erste Koordinationsgruppe mit 4 Atomen in einem Abstand von $2,87 \text{ \AA}$ heraus. Das nächstfolgende Maximum läßt sich wieder in 2 Maxima zerlegen, so daß

¹⁾ Dieses Verfahren ist in einer inzwischen erschienenen Arbeit von A. Prietzschk (ZS. f. Phys. 117, 482, 1941) über die Atomverteilung im unterkühlten Äthylalkohol angewandt worden.

die zweite Koordinationsgruppe mit 2 Atomen bei $8,51 \text{ \AA}$ und die dritte bei $4,18 \text{ \AA}$ mit 12 Atomen auftreten. Die vierte Gruppe mit 30 Atomen hat

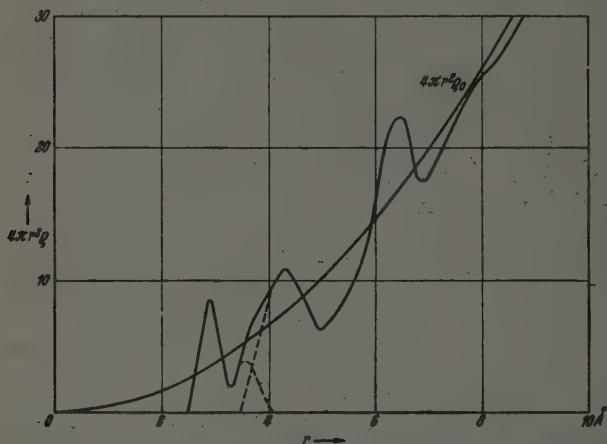


Fig. 4. Wahrscheinliche radiale Dichteverteilung des explosiblen Antimons.
 $4\pi r^2 \rho_0$ = mittlere radiale Dichteverteilung.

einen Abstand von $6,26 \text{ \AA}$. Die Unterschiede in der Lage der Maxima bei der Wahrscheinlichkeits- und der Dichteverteilungskurve sind durch die

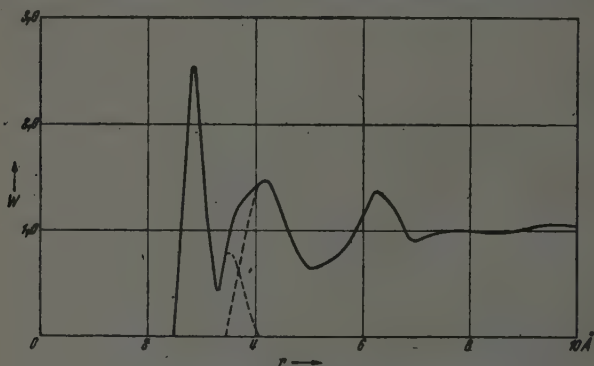


Fig. 5. Wahrscheinlichkeitskurve der Atomabstände beim explosiblen Antimon (monochromatische Strahlung).

r^2 -Darstellung bedingt. Die genaueren Werte für die Lage der Maxima liefert die Wahrscheinlichkeitskurve. In einer Entfernung von etwas mehr als $8\frac{1}{2}$ Atomabständen von einem beliebig herausgegriffenen Atom zeigt

die Wahrscheinlichkeitskurve keine ausgeprägten Maxima und Minima mehr, so daß sich hier bereits eine fast gleiche Häufigkeit aller Atomlagen eingestellt hat. Das Gebiet $r < 2,5 \text{ \AA}$ ist physikalisch ohne Bedeutung, da die Atome als undurchdringbar angenommen werden müssen.

Ein Vergleich der beim explosiblen Antimon gefundenen Koordinationszahlen und der Abstände der zugehörigen Koordinationsgruppen mit denen des kristallinen Antimongitters gibt die Tabelle 2. Antimon kristallisiert im rhomboedrischen Kristallsystem mit $a = 4,8 \text{ \AA}$ und $\alpha = 56^{\circ}37'$.

Tabelle 2.

Explosibles Antimon		Kristallines Antimon	
Abstand	Zahl der Atome	Abstand	Zahl der Atome
2,87 Å	4	2,87 Å	3
3,51	2	3,37	3
4,18	12	4,27	6
6,26	30	4,50	6
		—	—

Bemerkenswert ist zunächst, daß der Abstand der ersten Koordinationsgruppe beim kristallinen und beim explosiblen Antimon genau derselbe ist. Während aber beim Kristallgitter drei nächste Nachbaratome auftreten, sind es beim explosiblen Antimon vier. Die zweite Gruppe umfaßt drei Atome im kristallinen, dagegen zwei Atome im explosiblen Antimon. Faßt man die beiden ersten Gruppen zusammen, so ist die Summe der Koordinationszahlen in beiden Fällen die gleiche. Die dritte Gruppe, die beim explosiblen Antimon 12 Atome enthält, zeigt im kristallinen Gitter ebenfalls 12 Atome, wenn die beiden nahe beisammen liegenden Gruppen bei 4,27 und 4,50 Å zusammengefaßt werden. Der bemerkenswerteste Unterschied ist also die Vergrößerung der ersten Koordinationszahl von 3 auf 4 Atome bei einer entsprechenden Herabsetzung der Zahl der zweiten Koordinationsgruppe von 3 auf 2 Atome.

Nach den chemischen Bindungsverhältnissen beurteilt ist die Koordinationszahl 4 beim Antimon, das normalerweise die Wertigkeiten 3 oder 5 aufweist, möglich; als Zwischenprodukt wurde die vierwertige Verbindung, Antimontetrachlorid SbCl_4 , beobachtet.

Eine ganz ähnliche Atomanordnung wie beim explosiblen Antimon findet man bei der Atomanordnung von Flüssigkeiten wie Quecksilber, flüssigem Natrium u. a. So ist die Struktur des explosiblen Antimons als eine Art Flüssigkeitsstruktur anzusprechen, nur mit dem Unterschied,

daß hier die Atome im Gegensatz zur wirklichen Flüssigkeit keine freie Beweglichkeit mehr besitzen.

Es wäre zum Schluß noch die Frage zu diskutieren, ob die beim explosiblen Antimon beobachteten verbreiterten Interferenzen durch eine Anhäufung kleinster Antimonkriställchen¹⁾ mit einer Größe von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ cm entstanden sein können, zumal da die Lage der Interferenzen des explosiblen Antimons mit Ausnahme der stärksten (Nr. 2 in Tabelle 3) mit der Lage einiger Interferenzen des kristallinen Antimons übereinstimmt.

Tabelle 3.

Linie	Kristallin		Explosibel
	Intensität	d	d
1	s.	3,76 Å	—
2	s. st.	3,10	3,01 Å
3	st.	2,24	—
4	st.	2,15	—
5	s.	1,92	1,92
6	s.	1,87	—
7	m.	1,77	—
8	m.	1,55	—
9	s.	1,47	—
10	ss.	1,45	1,43
11	m.	1,41	—
12	m.	1,36	—
13	m.	1,32	—
14	s.	1,26	1,26

Die Annahme einer „kolloidalen“ Struktur wird eindeutig widerlegt durch die Verschiedenheit der Lage der ersten Interferenz des explosiblen Antimons und der starken zweiten Interferenz des kristallinen Antimons auf einer Aufnahme, auf welcher zufällig die Flüssigkeits- und die Kristallinterferenzen auftraten.

Im Hinblick auf die grundsätzliche Bedeutung der Frage, ob Aufnahmen mit gefilterter und monochromatischer Strahlung²⁾ eine gleiche Atomdichteverteilung liefern, wurden auch Aufnahmen mit gefilterter Mo-Strahlung hergestellt. Als Filter diente eine ZrO_2 -Schicht, die einer absoluten Zirkonfilterdicke von 0,04 mm entsprach. Die Aufnahmedauer

¹⁾ F. Kirchner, l. c. — ²⁾ Genaue Vergleichsmessungen sind bisher in der Literatur nicht mitgeteilt worden. Bei Menke (Phys. ZS. 33, 598, 1932) findet sich im Text nur die Angabe, daß mit beiden Verfahren die „Gleichartigkeit“ des gestreuten Lichtes für verschiedene Winkelbereiche nachgeprüft wurde.

betrug bei 30 kV_{const} (= 1,7fache Anregungsspannung) und 14 mA 27 Stunden. Bemerkt sei, daß die Aufnahmekammer nicht evakuiert wurde.

Die so erhaltene, korrigierte Intensitätskurve ist mit der angeglichenen Atomformfaktorkurve in Fig. 6 wiedergegeben. Die Lage des ersten Maximums stimmt genau, die der weiteren Maxima weitgehendst mit den oben angegebenen überein. Der Intensitätsverlauf ist ziemlich der gleiche wie der in Fig. 2; nur im Gebiet $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} > 0,6$ sind kleine Unterschiede vorhanden. Die Absolutwerte der Intensitäten bei kleinen Streuwinkeln bis zu $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,5$ liegen wesentlich höher. Hier überlagert sich der am Antimon gestreuten Mo-Strahlung die bei 30 kV im Gebiet zwischen $\lambda = 0,5$ und $\lambda = 0,8 \text{ \AA}$

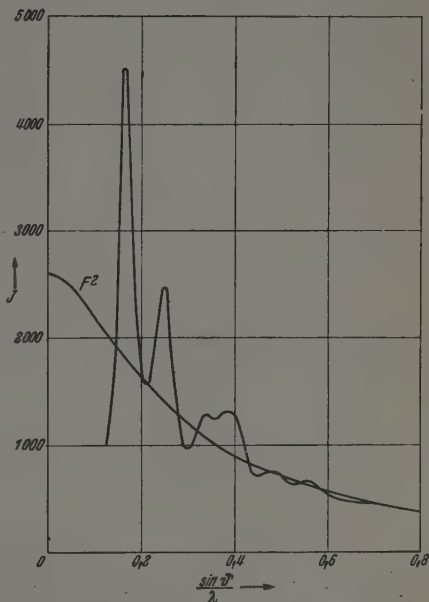


Fig. 6. Röntgenintensitätskurve (selektiv gefilterte Strahlung) des explosiblen Antimons mit angeglicherer Atomformfaktorkurve.

energiereiche Bremsstrahlung und zudem ein geringer Anteil der Luftstreuustrahlung. Beim Einzeichnen der F^2 -Kurve werden daher in Fig. 6 die Oszillationen der Intensitätskurve durch die F^2 -Kurve nicht im ganzen Winkelgebiet so gleichmäßig gut ausgemittelt wie bei Fig. 2.

Obleich nun die hieraus gewonnene $s \cdot i(s)$ -Kurve gegenüber der früheren hinsichtlich der Ordinatenwerte große Unterschiede aufweist, ergab sich für die ermittelte Verteilungskurve der Atomabstände das grundsätzlich gleiche Bild (Fig. 7). Das wichtige erste Maximum stimmt mit $2,85 \text{ \AA}$ recht gut mit dem genau bestimmten Wert überein. Für die erste Koordinationsgruppe wird wieder die Zahl von 4 Atomen erhalten. Die Lage des zweiten Maximums mit $4,2 \text{ \AA}$ ist nahezu die gleiche. Dagegen tritt die bei der genaueren Bestimmung beobachtete Überlagerung eines kleinen Zwischenmaximums bei $r = 3,51 \text{ \AA}$ nicht mehr auf. Die Zahl der Atome für die zweite Atomgruppe ergibt sich jetzt zu 12 statt zu $2 + 12$. Der

Fläche des dritten Maximums, das bei etwas größeren Werten auftritt, und dem weiteren Verlauf der Verteilungskurve kommt keine praktische Bedeutung mehr zu.

Man sieht also, daß für eine genaue Bestimmung der Atomverteilung wohl die Verwendung streng monochromatischer Strahlung vorzuziehen

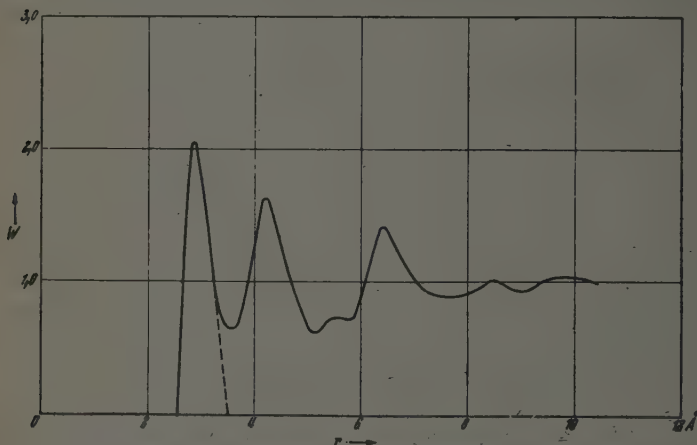


Fig. 7. Wahrscheinlichkeitskurve der Atomabstände des explosiblen Antimons (selektiv gefilterte Strahlung).

ist, daß aber die mit gefilterter Strahlung¹⁾ erhaltenen Ergebnisse, abgesehen von Feinheiten, mit denen mit monochromatischer Strahlung erhaltenen übereinstimmen.

II. Glasiges Selen.

1. Einleitung.

Vom Selen sind vier Modifikationen bekannt: das im hexagonalen System kristallisierende metallische graue Selen²⁾, die α - und die β -Form des monoklinen roten Selsens³⁾ und das glasige Selen. Dieses entsteht beim raschen Abkühlen einer Selsenschmelze als dunkelglänzende glasartige Masse mit dem spezifischen Gewicht $\sigma = 4,28$. Für eine amorphe Struktur des glasigen Selsens spricht zunächst die außerordentlich geringe elektrische Leitfähigkeit. Bei Röntgenaufnahmen am glasigen Selen wurden von

¹⁾ Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß mit einer hinreichend niederen Spannung an der Röntgenröhre und mit einer genügenden Filterdicke gearbeitet wird. — ²⁾ K. Tanaka, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 17, 59, 1934. —

³⁾ H. P. Klug, ZS. f. Kristallogr. (A) 88, 128, 1934.

Briegleb¹⁾ stark verbreiterte Interferenzen erhalten, während Tanaka²⁾ nur einen amorphen Ring feststellte³⁾. Beim langsamen Erwärmen des glasigen Selen fand Tanaka, daß oberhalb von 73,5° C einzelne schwache Interferenzen des metallischen Selen auftraten, die mit steigender Temperatur deutlicher wurden, während der amorphe Ring an Intensität verlor, um schließlich ganz zu verschwinden. Das gleiche beobachteten Prins und Dekeyser⁴⁾; beim Erwärmen traten als erste kristalline Interferenzen die der dichtest besetzten Ebenen, die (100)- und die (101)-Interferenzen auf. Da der Grad der Rekristallisationsfähigkeit mit der Tiefe in der Probe abnahm, wurde angenommen, daß die Kristallisation durch Spannungen begünstigt wird, welche in den Oberflächenschichten durch das Abschrecken entstanden sind.

Die ersten quantitativen Röntgenstrukturuntersuchungen an glasigem Selen wurden von Lark-Horovitz und Miller⁵⁾ durchgeführt. Auf den mit AgK_α - und CuK_α -Strahlung an dünnen Selenstäbchen erhaltenen Aufnahmen traten drei Banden auf, deren d -Werte gemäß der Bragg'schen Beziehung bei 3,42, 1,73 und 1,13 Å lagen. Lark Horovitz und Miller weisen darauf hin, daß diese Werte gut mit den von Prins am flüssigen Selen beobachteten und bisher nicht veröffentlichten⁶⁾ Werten 3,38, 1,79 und 1,15 Å übereinstimmen. Die mittels Fourier-Analyse von Lark Horovitz und Miller erhaltene Verteilungskurve zeigt drei Gruppen von Atomen mit den Abständen 2,35, 3,7 und 4,8 Å. Der Atomabstand der ersten Koordinationsgruppe des glasigen Selen ist demnach nahezu der gleiche wie der des metallischen Selen mit 2,32 Å. Über die Zahl der Atome der einzelnen Gruppen machen Lark-Horovitz und Miller keine Angaben. Da aber gerade bei Selen mit der außerordentlich niedrigen Koordinationszahl 2 im Kristallgitter von großem Interesse ist, die Zahl der nächsten Nachbarn des glasigen Zustandes zu kennen, wurde das glasige Selen erneut röntgenographisch untersucht.

2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung zur Untersuchung des glasigen Selen entsprach bis auf die Präparatherstellung weitgehend der bei der Untersuchung des

¹⁾ G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (A) 144, 321, 1929. — ²⁾ Siehe Note ²⁾ auf S. 278. — ³⁾ Das aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff (Briegleb) sowie das durch rasches Abkühlen von Seldampf erhaltene rote Selenpulver unterscheidet sich nur durch den Verteilungsgrad vom glasigen Selen und zeigt die gleichen amorphen Interferenzen. — ⁴⁾ J. A. Prins u. W. Dekeyser, Physica 4, 900, 1937. — ⁵⁾ K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, Phys. Rev. 51, 380, 1937. — ⁶⁾ Angabe der Werte von Prins bei K. Lark-Horovitz u. E. P. Miller, l. c.

amorphen Antimons angewandten. Um die möglicherweise in der Oberfläche des Präparates vorhandenen Abschreckspannungen auszuschalten, wurde das Präparat in einer Größe von $5,5 \times 18 \times 2 \text{ mm}^3$ aus einer im Kokillenguß rasch erstarrten Stange reinsten Selen, wie sie im Anlieferungszustand von der Schering-Kahlbaum A.-G. Berlin vorlag, auf mittelgrobem Schmirgelpapier vorsichtig unter Wasser herausgeschmirgelt. Die Selenplatte wurde an einer Glasplatte angebracht, die auf einem drehbaren Tischchen in der Aufnahmekammer befestigt werden konnte.

Für die Untersuchung des Selen wurde nur Cu-Strahlung verwendet, die durch Reflexion an Pentaerythrit monochromatisiert wurde. Bei einem Einstrahlwinkel von 15° , einer Spannung von 30 kV und einem Strom von 20 mA betrug die Belichtungszeit 65 Stunden. Molybdänstrahlung konnte wegen sehr starker Erregung der Seleneigenstrahlung

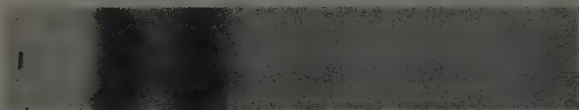


Fig. 8. Debye-Aufnahme an einer Platte aus glasigem Selen (monochromatische Strahlung) $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, Einstrahlwinkel $\alpha = 15^\circ$.

nicht verwendet werden. Im Gegensatz zum explosiblen Antimon wird beim glasigen Selen mit Cu-Strahlung schon der ganze Winkelbereich, in dem Interferenzen auftreten, erfaßt.

Eine Röntgenaufnahme des glasigen Selen zeigt deutlich drei Interferenzen, die wesentlich breiter sind als die des explosiblen Antimons (Fig. 8). Die Auswertung der Röntgenaufnahmen sowie die Korrektur der ermittelten Intensitätskurve bezüglich Absorption und Polarisation wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie beim explosiblen Antimon. Die so korrigierte Intensitätskurve des glasigen Selen zeigt Fig. 9.

In Tabelle 4 sind die gemäß der Braggschen Gleichung berechneten Röntgenperioden d der Maxima in Fig. 9 aufgeführt. Ferner sind die mit Röntgenstrahlen von Lark-Horovitz am glasigen Selen und die von Prins am flüssigen Selen beobachteten d -Werte angegeben.

Tabelle 4.

Beobachter	Zustand	d_1	d_2	d_3
Hendus	fest	3,32 Å	1,79 Å	1,13 Å
Lark-Horovitz	fest	3,42	1,73	1,13
Prins	flüssig	3,38	1,79	1,15

Der Wert für das erste Maximum liegt bei Lark-Horovitz höher als der von Prins gefundene und der hier neu bestimmte. Daß der von Prins beobachtete Wert für das erste Maximum etwas größer ist, läßt sich, von der Temperatursteigerung abgesehen, durch den Übergang von der festen in die flüssige Phase erklären, da der Schmelze im allgemeinen eine geringere Dichte zukommt. Der Wert für das zweite Maximum ist bei Lark-Horovitz kleiner, während der von Prins ermittelte vollkommen mit dem neu bestimmten Wert übereinstimmt. Das dritte und schwächste Maximum zeigt bei allen drei Befunden eine nahezu gleiche Lage.

Wie beim Antimon liegt auch beim glasigen Selen die erste Interferenz in der Nähe der intensivsten Kristallinterferenz (101), nur mit dem Unterschied, daß beim Selen die kristalline Interferenz mit $d = 2,99 \text{ \AA}$ bei kleineren Werten auftritt als die amorphe. In unmittelbarer Nähe der etwas schwächeren (100)-Interferenz ($d = 3,76 \text{ \AA}$) liegen keine amorphen Interferenzen.

Zur Überführung der korrigierten experimentellen Intensitätskurve in absolute Einheiten ist die Kenntnis der Streuintensität eines freien Se-Atoms erforderlich. Wegen der niederen Atomnummer des Selen muß im Gegensatz zum Antimon die inkohärente Streuung (Compton-Streuung) mitberücksichtigt werden. Hierfür wurde die Formel von Heisenberg ¹⁾ und Bewilogua ²⁾ benutzt, während die Atomfaktorwerte den Tabellen von Thomas und Fermi entnommen wurden. Bei großen Winkeln ($\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,56$ bis $0,57$ in Fig. 9) wurde die berechnete Kurve der kohärenten

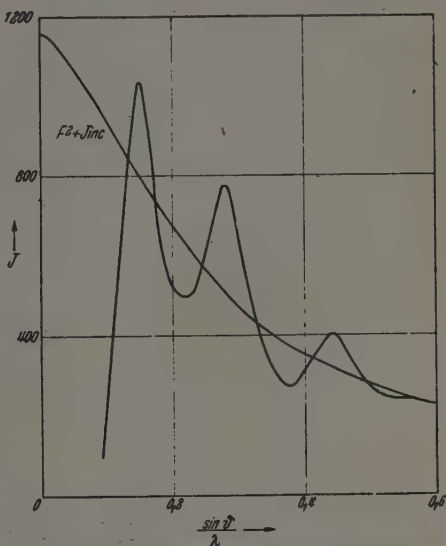


Fig. 9. Röntgenintensitätskurve des glasigen Selen mit angeglicherer Streukurve eines freien Se-Atoms.

¹⁾ W. Heisenberg, Phys. ZS. **32**, 737, 1931. — ²⁾ L. Bewilogua, ebenda **32**, 740, 1931 u. **33**, 688, 1932.

und inkohärenten Streuintensität des freien Se-Atoms an die experimentelle Intensitätsverteilung angeglichen.

3. Ergebnisse.

Aus der Darstellung der Intensitätskurve in Fig. 9 läßt sich in der bekannten Weise die Funktion $s \cdot i(s)$ gewinnen, die in Fig. 10 wiedergegeben ist. Die Analyse dieser Funktion wurde für 48 Werte des Parameters mit dem harmonischen Analysator durchgeführt.

* Die radiale Dichteverteilung des glasigen Selen ist in Fig. 11 dargestellt. Gleichzeitig ist die mittlere Dichte $4\pi r^2 \rho_0$ eingezeichnet, für deren Bestimmung die Dichte des glasigen Selen mit $\sigma = 4,28$ eingesetzt wurde.

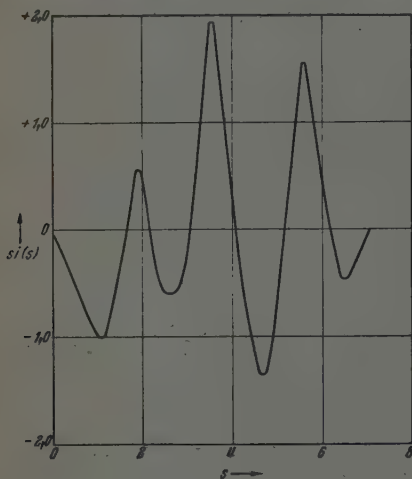


Fig. 10. Die Funktion $s \cdot i(s)$ beim glasigen Selen.

Im Abstand von $2,44 \text{ \AA}$ von einem beliebig herausgegriffenen Atom beobachtet man die erste Gruppe mit 2 Atomen, wie die Vermessung des Flächeninhaltes unter dem ersten Maximum ergibt. Die zweite Koordination mit 8 Atomen liegt bei $r = 3,74 \text{ \AA}$. Die beiden nächstfolgenden Maxima ergeben bei ungefähr $4,79$ bzw. $6,0 \text{ \AA}$ 8 bzw. 12 Atome für die dritte bzw. vierte Atomgruppe. Besonders auffallend ist hier der Befund, daß die Dichteverteilung des Selen zwischen $r = 2,8$ und $3,2 \text{ \AA}$ negativ¹⁾

Werte annimmt. Die Atome der ersten und zweiten Koordination sind demnach scharf voneinander getrennt. Im flüssigen Selen bzw. während der Erstarrung der Schmelze findet kein zeitlicher und räumlicher Austausch von Atomen zwischen der ersten und zweiten Atomgruppe statt.

Während die beiden ersten Maxima erhebliche Dichteunterschiede erkennen lassen, zeigt das dritte und vierte Maximum nur noch eine geringe Schwankung in der Dichteverteilung. Dieser Befund kommt noch deutlicher

¹⁾ Die Unterschreitung der Abszissenachse in Fig. 11 dürfte mehr durch Näherungsannahme in den Voraussetzungen des Verfahrens als durch Ungenauigkeiten der Auswertung verursacht sein.

in der Wahrscheinlichkeitskurve der Atomverteilung in Fig. 12 zum Ausdruck. Das erste Maximum liegt bei $2,97 \text{ \AA}$. Das zweite Maximum bei $3,67 \text{ \AA}$ erreicht die gleiche Höhe der Wahrscheinlichkeit wie das erste Maximum; in der zweiten Koordinationsgruppe muß demnach der entsprechende Atomabstand in der gleichen Häufigkeit auftreten wie in der ersten Koordination.

Ein Vergleich des Atomaufbaus des glasigen Selenis mit dem des kristallinen gibt Tabelle 5, S. 284.

Die Zahl und der Abstand der ersten Koordination bleibt im glasigen Zustand des Selenis weitgehend erhalten. Dagegen ist die Zahl der zweiten Koordinationsgruppe mit 8 Atomen höher als die der zusammengefaßten zweiten und dritten Gruppe im kristallinen Selen. Der Abstand dieser Achtergruppe mit $3,67 \text{ \AA}$ ist größer als der Abstand der nächstgelegenen Koordination im Kristallgitter mit $3,46 \text{ \AA}$, da hier nur 4 Atome die zweite Koordinationsgruppe bilden. Der Atomabstand $3,67 \text{ \AA}$ stimmt mit dem Abstand der dritten Koordinationsgruppe des kristallinen Selenis von $3,69 \text{ \AA}$ recht gut überein. Die nächstfolgende dritte Koordinationsgruppe ist im glasigen Selen durchschnittlich mit 8 statt mit 6 Atomen besetzt und zeigt demgemäß eine beträchtliche Abstandsvergrößerung.

Das wesentlichste Ergebnis dieser Untersuchung besteht darin, daß Zahl und Abstand der ersten Koordinationsgruppe im glasigen und auch im geschmolzenen Selen, wie aus der Identität des Streubildes mit der Aufnahme von Prins folgt, die gleichen sind wie im kristallinen Zustand. Dieser Befund, daß die Zahl der nächsten Nachbarn eines Atomes im Kristallgitter und im flüssigen Zustand die gleiche ist, wurde auch an einer Reihe anderer flüssiger Metalle beobachtet. So ergaben sich z. B. beim

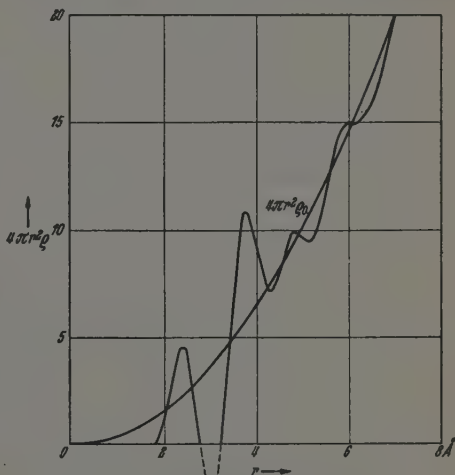


Fig. 11. Wahrscheinliche radiale Dichteverteilung des glasigen Selenis.

$4\pi r^2 \rho_0$ = mittlere radiale Dichteverteilung.

flüssigen Kalium¹⁾ und Natrium²⁾ bei einer Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes und etwa 300° C über dem Schmelzpunkt angenähert 8 Atome für die erste Koordination. Beim flüssigen Quecksilber tritt eine

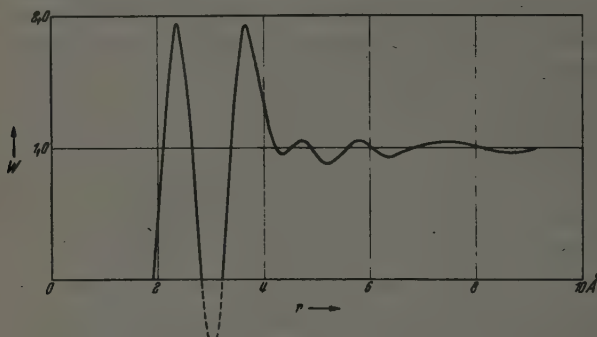


Fig. 12. Wahrscheinlichkeitskurve der Atomabstände des glasigen Selen.

Zwölferkoordination³⁾ auf, wie eine Auswertung der Menkeschen Verteilungskurve ergibt, an Stelle der Aufteilung in 6 + 6 Atome beim Kristallgitter ($r_1 = 3,0 \text{ Å}$; $r_2 = 3,47 \text{ Å}$). Ferner besitzt auch das feste Antimon

Tabelle 5.

Glasiges Selen		Kristallines Selen	
Abstand	Zahl der Atome	Abstand	Zahl der Atome
2,37 Å	2	2,32 Å	2
3,67	8	3,46	4
4,72	8	3,69	2
5,8	12	4,34	6
		—	—

¹⁾ C. D. Thomas u. N. S. Gingrich, Journ. Chem. Phys. 6, 411, 1938.

— ²⁾ F. H. Trimble u. N. S. Gingrich, Phys. Rev. 53, 278, 1938. —

³⁾ In einer neueren Arbeit über das Quecksilber beobachten Boyd und Wakeham (Journ. Chem. Phys. 7, 958, 1939) ein Intensitätsmaximum bei sehr kleinen Winkeln (von Menke, Phys. ZS. 33, 593, 1932 und von Prins, ZS. f. Phys. 56, 617, 1929 nicht beobachtet) und geben in der Atomverteilung des Quecksilbers 6 Atome für die erste Koordinationsgruppe an. Die zweite Atomgruppe folgt erst in nahezu dem doppelten Abstand. Nach Intensität und Lage des Maximums zu schließen, scheint es nicht ausgeschlossen, daß dieses Maximum durch die Bremsstrahlung hervorgerufen wurde, da die Aufnahmen mit gefilterter Mo-Strahlung hergestellt wurden (s. Fankuchen, l. c. und J. Thibaud, l. c.).

in der Flüssigkeitsstruktur $4 + 2$ Atome in der ersten Koordination statt $3 + 3$ Atome im Kristallgitter.

Das Beispiel des Selen zeigt ferner, daß aus dem *Verhältnis* der d -Werte (d_2/d_1 ; d_3/d_2 ; vgl. Tabelle 4) der an einer Flüssigkeit oder an einem Stoff mit Flüssigkeitsstruktur beobachteten Interferenzen keine Aussage über die Packungsdichte des untersuchten Stoffes gemacht werden kann. Prins und Petersen¹⁾ berechneten theoretisch die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel für die am häufigsten auftretenden Packungsarten in Flüssigkeiten. Für die kubisch und hexagonal dichteste Packung kugelförmiger Streuzentren sowie für die kubisch-raumzentrierte Achterkoordination ergibt sich als Verhältnis der d -Werte des zweiten zum ersten Intensitätsmaximum der Wert $d_2/d_1 = 0,55$ bis $0,57$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund an Quecksilber und den Alkalimetallen. Die Sechserkoordination des einfach kubischen Gitters und die Viererkoordination, wie sie bei der Diamantstruktur auftritt, ergibt die theoretischen Werte $0,71$ bzw. $0,61$.

Bei Selen mit der sehr niederen Koordination von 2 Atomen wird nahezu der Wert $0,55$ beobachtet (Tabelle 4), was zunächst auf eine Zwölfer- oder Achterkoordination schließen läßt. Es darf daher bei Vorliegen des Verhältniswertes $0,55$ nicht immer, wie geschehen²⁾, auf eine dichteste Packung der Atome zurückgeschlossen werden.

Beim explosiblen Antimon wird das Verhältnis $0,64$ beobachtet. Dieses Verhältnis ist mit den theoretisch berechneten Werten von Prins und Petersen durchaus vereinbar, da beim explosiblen Antimon die auf die erste Koordination folgenden, den Intensitätsverlauf stark beeinflussenden weiteren Koordinationen andere sind als bei den von Prins und Petersen für die Sechser- bzw. Viererkoordination zugrunde gelegten Modellen. Eine genaue Übereinstimmung des experimentellen Wertes mit den theoretisch berechneten ist daher in diesem Falle nicht zu erwarten.

Zusammenfassung.

Am explosiblen Antimon werden zum ersten Male mit Mo- und Cu-Strahlung Röntgeninterferenzen beobachtet. Die d -Werte der ersten vier Interferenzen betragen $3,01$, $1,92$, $1,48$ und $1,27$ Å. Aus der Röntgenintensitätskurve wird mittels Fourier-Analyse die Atomverteilung im explosiblen Antimon ermittelt. Demnach besitzt das explosive Antimon eine Flüssigkeitsstruktur, die hinsichtlich der Koordinationszahlen und der

¹⁾ J. A. Prins u. H. Petersen, *Physica* 3, 147, 1936. — ²⁾ H. Raether, *ZS. f. Phys.* 86, 82, 1933.

Atomabstände (2,87, 3,51, 4,18 und 6,26 Å) der Struktur des kristallinen Antimons nahezu gleicht.

Auf gleiche Weise wird die Struktur des glasigen Selens bestimmt. Es werden drei Interferenzen mit den d -Werten 3,32, 1,79 und 1,13 Å beobachtet. Die Fourier-Analyse ergibt zwei ausgeprägte Maxima in der Atomverteilung in einem Abstand von 2,97 und 3,67 Å. Die Ergebnisse von Lark-Horovitz und Miller werden vollauf bestätigt. Zudem werden die bisher unbekannten Koordinationszahlen bestimmt, wobei sich für die erste Koordination wie im kristallinen Gitter 2 Atome ergeben.

Herrn Prof. Dr. R. Glocker bin ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet. Desgleichen danke ich Herrn Dr. H. Richter für viele Ratschläge.

Stuttgart, Institut für Metallphysik am Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Februar 1942.

Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand.

Von R. Suhrmann und H. Schnackenberg¹⁾ in Breslau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1942.)

Im Hochvakuum werden dünne Schichten (Größenordnung 10 bis 100 m μ) aus Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb und Bi verdampft und auf einer gekühlten Unterlage (64° abs.) kondensiert. Jede Schicht wird nacheinander auf 77,5° abs., 182,5° abs. und Zimmertemperatur erwärmt und die Widerstandsänderung unter Konstanzhaltung dieser Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Widerstands-Zeitkurven lassen sich durch eine hyperbolische Beziehung sehr gut darstellen, die in folgender Weise gedeutet werden kann: Die zeitliche Abnahme des Widerstandes ist auf eine Abnahme der gestörten Zentren in der Metallschicht zurückzuführen. Sie erfolgt durch den Zusammenstoß zweier gestörter Zentren und die anschließende Ankrystallisation an die vorhandenen Kristallisationskeime. Die aus den Widerstands-Zeitkurven berechneten und auf gleiche Kristallisationsbedingungen bezogenen Geschwindigkeitskonstanten des Ordnungs-(Kristallisations-)vorganges bei den drei genannten Temperaturen ermöglichen die Berechnung der für die Kristallisation erforderlichen Aktivierungsenergie. Diese ist bei allen Metallen nahe gleich der aus der charakteristischen Temperatur Θ des Metalls berechneten Schwingungsenergie $h \cdot \nu_0$, der mit der Grenzfrequenz ν_0 schwingenden Bausteine des Kristallgitters. Die Kristallisation der ungeordneten Metallschichten, die der Kristallisation einer unterkühlten Schmelze zu vergleichen ist, darf also als Quantenvorgang betrachtet werden.

1. Problemstellung.

Läßt man den Dampf eines reinen Metalls von *ausgesprochen metallischem Charakter* im Hochvakuum auf einer mit flüssiger Luft gekühlten Unterlage in einer Schichtdicke größer als etwa 1 bis 10 m μ kondensieren, so besitzt die erhaltene Metallschicht bei 80° abs. einen sehr großen Zusatzwiderstand (bis über 90%), der beim Erwärmen auf eine höhere Temperatur allmählich bis zu einem Endwert abnimmt. Je höher die gewählte Temperatur, desto kleiner ist der Endwert des Zusatzwiderstandes; er kann schließlich nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur nur noch einige Prozent des Eispunktwiderstandes ausmachen.

Diese von Suhrmann und Barth²⁾ näher untersuchte Erscheinung wurde von ihnen durch die Annahme gedeutet, daß sich die bei tiefen

¹⁾ D 85; eine kurze Vorveröffentlichung erfolgte anlässlich der Bunsen-Tagung 1940 (ZS. f. Elektrochem. 47, 277, 1941). — ²⁾ R. Suhrmann u. G. Barth, Phys. ZS. 35, 971, 1934; 36, 843, 1935; ZS. f. Phys. 103, 133, 1936; dort auch weitere Literaturhinweise.

Temperaturen kondensierten Metallschichten unmittelbar nach der Kondensation in einem stark ungeordneten Zustand befinden, aus dem sie bei zunehmender Erwärmung allmählich und irreversibel in den geordneten Zustand übergehen. Auch die frisch kondensierten Schichten können nach dieser Auffassung Kristallkeime sehr kleiner Dimensionen enthalten; diese sind jedoch von ungeordneten Teilchen umgeben, die mit zunehmender Erwärmung nach und nach in die ihrem kristallinen Aufbau zukommende Lage gelangen.

Besonders bemerkenswert bei den genannten Untersuchungen war der Befund, daß ein qualitativer Zusammenhang zwischen den beobachteten Zusatzwiderständen und den charakteristischen Temperaturen θ der Metalle bestand: Je niedriger der θ -Wert, desto kleiner war im allgemeinen der Zusatzwiderstand nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur. Auch der Widerstands-Temperaturkoeffizient der auf Zimmertemperatur erwärmten Metallschicht näherte sich dem Wert des kristallinen Materials um so stärker, je kleiner dessen θ -Wert war.

Um den offensichtlich vorhandenen Zusammenhang zwischen dem Ordnungsvorgang einerseits und der charakteristischen Temperatur und damit der Schwingungsfrequenz des Kristallgitters andererseits näher zu studieren, wurde in der vorliegenden Arbeit die zeitliche Abnahme des Widerstandes ein und derselben Metallschicht nach dem Erwärmen auf bestimmte festgehaltene Temperaturen verfolgt und aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Ordnungsvorganges dessen Aktivierungsenergie berechnet. Diese Ermittlungen wurden an Schichten aus Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb und Bi angestellt und ein quantitativer Zusammenhang zwischen den berechneten Aktivierungswärmen und den Eigenschwingungen der verschiedenen Kristallgitter gefunden.

Untersuchungen über die zeitliche Widerstandsabnahme dünner Metallschichten liegen bisher vor von Vand¹⁾, Perucca²⁾, Was³⁾ und Mitchell⁴⁾. Vand ermittelte die zeitliche Widerstandsabnahme dünner Silberschichten, die durch Kondensation im Hochvakuum bei Zimmertemperatur hergestellt wurden. Was und Perucca untersuchten das Verhalten dünner Goldschichten ebenfalls bei Zimmertemperatur. Dabei stellte Perucca diese Schichten durch Kathodenzerstäubung her, während Was sie durch Kondensation aus dem Dampf erhielt. Mitchell dampfte dünne

¹⁾ V. L. Vand, ZS. f. Phys. 104, 48, 1937. — ²⁾ E. Perucca, Nuovo Cimento 15, 365, 1938. — ³⁾ D. A. Was, Proefschrift, Amsterdam 1938; P. J. Haringhuizen, D. A. Was u. A. M. Kruithof, Physica 4, 695, 1937. — ⁴⁾ H. R. Mitchell, Phys. Rev. 53, 250, 1938.

Zinkschichten im Hochvakuum auf eine mit flüssiger Luft gekühlte Unterlage auf und verfolgte die zeitliche Widerstandsabnahme bei konstanten, zwischen 88° abs. und Zimmertemperatur liegenden Temperaturen.

Die Messungen der genannten Autoren ergaben, daß der Widerstand sehr dünner Metallschichten unmittelbar nach ihrer Herstellung bei konstant gehaltener Temperatur zunächst schnell, dann langsamer abnimmt. Die Geschwindigkeit der Widerstandsabnahme ist abhängig von Temperatur und Schichtdicke. Vand, Perucca und Was fanden, daß die zeitliche Widerstandsänderung von dünnen Silber- und Goldschichten bei Zimmertemperatur einem einfachen, stetigen hyperbolischen Abklingen folgt, dessen Verlauf Vand für Silberschichten durch eine Formel gut wiedergeben konnte. Demgegenüber ergaben die Versuche von Mitchell, daß bei tiefen Temperaturen an dünnen Zinkschichten gewisse Unstetigkeiten auftraten, sofern der Alterungsprozeß über längere Zeiten verfolgt wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden Schichten aus den Metallen Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb und Bi aus dem Dampfzustand im Hochvakuum auf einer Unterlage aus Glas kondensiert, die mit festem Stickstoff (64° abs.) gekühlt wird. Die zeitliche Widerstandsabnahme wird dann bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs ¹⁾ (77,5° abs.), des siedenden Äthans (182,5° abs.) und bei Zimmertemperatur gemessen, sofern bei dieser Temperatur noch eine Widerstandsabnahme festzustellen ist.

2. Versuchsanordnung und Meßmethode, Ausführung der Messungen.

Das verwendete Untersuchungsgefäß (Fig. 1) bestand aus einer Kugel von 15 cm Durchmesser aus Thüringer Glas. Oben befand sich ein Schliff aus Wolframglas ²⁾, der an zwei Rohren *d* und *e* einen Glaszylinder *K* trug, an dessen unterer planer und polierter Fläche *f* die Metallschichten kondensiert wurden. Durch das Rohr *d* konnte der Zylinder mit einer Kühlflüssigkeit gefüllt werden, das Rohr *e* diente dabei als Abzug für das durch Verdampfen der Flüssigkeit entstehende Gas. Zwischen die Kondensationsfläche *f* und die Verdampfungsspirale *C*, die im unteren Ansatzrohr durch einen Schliff eingeführt wurde, ließ sich magnetisch ein Metallschirm *G* schieben. In dem oberen Schliff befanden sich vier Wolframeinschmelzungen für die Zuführungen zur Widerstandsmessung.

¹⁾ In einigen Versuchen wird die Widerstandsabnahme bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs (89,7° abs.) gemessen. — ²⁾ Die Wolframglasrohre wurden uns freundlicherweise von der Firma Osram, Zweigniederlassung Weisswasser O.-L., zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Als Elektroden für die aufzudampfenden Metallschichten wurden auf f dicke Silberschichten aufgedampft, wobei ein Teil der Kondensationsfläche f für die später zu kondensierende Metallschicht durch ein unmittelbar davor gesetztes Nickelblech abgeschirmt wurde. Die Ausmaße der Schicht wurden dadurch genau festgelegt: Der Elektrodenabstand betrug 1,1 cm, die Breite 1,4 cm. Gegen die Silberelektroden wurden mit Stahlfedern

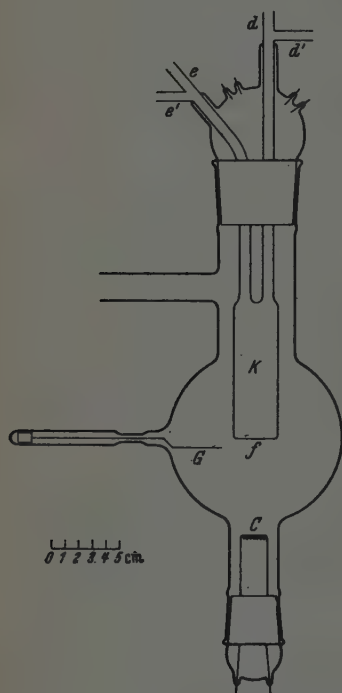


Fig. 1. Untersuchungsgefäß.

Goldblättchen gedrückt, die mit Silber an die Kupferdrähte, die zu den Wolframeinschmelzungen führten, angelötet waren. In das Innere des Glaszylinders K wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement eingeführt, dessen Lötstelle an der Innenseite der Kondensationsfläche lag. Ferner wurde K zur Vergrößerung der Wärmekapazität bis zur halben Höhe mit Bleispänen angefüllt. Eine Heizspule, die in genügender Entfernung von der Lötstelle des Thermoelementes in den Bleispänen lag, gestattete, die Aufdampffläche f vor Beginn des Versuchs auszuheizen und während des Versuchs die Erwärmung zu höheren Temperaturfixpunkten zu beschleunigen. Die Zuführungsdrähte zum Thermoelement und zur Heizspule führten durch die Röhrchen d' und e' .

Alle Abschirmbleche bestanden aus vakuumgeschmolzenem Nickel; die Verdampfungsspirale aus Wolframdraht. Die Metalle selbst wurden

vor dem Einbau in die Meßapparatur durch mehrstündiges Ausheizen im Hochvakuum weitgehend entgast. Die Metalle Kupfer, Silber, Gold wurden unmittelbar aus der Wolframspirale verdampft. Die Metalle Blei und Wismut wurden aus einem Quarzschiffchen verdampft, das durch die Wolframspirale geheizt wurde. In diesem Falle wurde zunächst die Wolframspirale, dann die Wolframspirale mit dem Quarzschiffchen und darauf die eingebrachten Metalle in drei verschiedenen Gängen mit fallenden Stromstärken ausgeheizt. Die Metalle Eisen und Nickel wurden unmittelbar von

einer Eisen- bzw. Nickel-Drahtwendel verdampft. Die Schliffe wurden am äußeren Ende mit vakuumgeschmolzenem Kitt gedichtet.

Die Messung des elektrischen Widerstandes geschah in der früher¹⁾ angegebenen Brückenschaltung. Der Verzweigungspunkt lag unmittelbar an der zu messenden Metallschicht, wodurch die Zuführungswiderstände herausfielen. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $1,3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Sk. Die Zeit wurde auf 1 Sekunde genau abgelesen.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Der Glaszylinder und insbesondere die Aufdampffläche wurden sorgfältig mit Chromschwefelsäure gereinigt, und nach mehrfachem Abspülen mit destilliertem Wasser mit bestem Filtrierpapier abgerieben. Dann dampfte man zunächst die Silberelektroden im Hochvakuum auf. Hierauf nahm man den Schliff wieder heraus und preßte die Goldblättchen, die an die Zuführungsdrähte angelötet waren, mit Federn an die Silberelektroden. Nun wurde die Aufdampffläche mehrere Stunden bei Temperaturen von 200 bis 3000° C im Hochvakuum ausgeheizt. Das Metall wurde während derselben Zeit ebenfalls ausgeheizt und zum Teil vorverdampft, während der Nickelschirm *G* zum Schutz vor die Aufdampffläche geschoben war.

Darauf wurde der flüssige Stickstoff durch das Röhrchen *d* eingeführt, die Röhrchen *d'*, *e* und *e'* wurden durch Gummistopfen verschlossen. Anschließend verband man *d* mit dem Saugstutzen einer Ölpumpe und pumpte den Stickstoff ab, bis die Temperatur des festen Stickstoffs erreicht war. Nun erst wurde das zu untersuchende Metall aufgedampft. Nach längeren Aufdampfzeiten und bei verhältnismäßig hohen Verdampfungstemperaturen zeigte das Thermoelement auf der Rückseite der Kondensationsfläche einen Temperaturanstieg von ungefähr 20°.

Die gewünschte Schichtdicke war nach einer Zeit von 1 Minute bis zu einer halben Stunde je nach Art des Metalls erreicht. Die Ölpumpe wurde dann abgeschaltet, und die Temperatur stieg bis zur Siedetemperatur des Stickstoffs an. Die Schicht durfte nicht zu dünn sein, da sehr dünne Schichten nicht bis zur Zimmertemperatur hinauf beständig waren, sondern sehr bald rissen. Ein Reißen der Schicht konnte an der damit verbundenen plötzlichen Widerstandszunahme leicht erkannt werden. Meßreihen, die diese Erscheinung zeigten, wurden verworfen.

Die Widerstandsänderung der Schicht wurde ständig verfolgt. Bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs wurde die Messung des elektrischen Widerstandes während einer Zeit von 90 bis 200 Minuten fortgesetzt. Nach

¹⁾ Siehe Anm. 2, S. 287.

dem Verdampfen des Stickstoffs wurde die Erwärmung durch Heizung möglichst beschleunigt und kurz unterhalb seines Siedepunktes das flüssige Äthan eingefüllt.

Das technisch hergestellte Äthan¹⁾ bestand zu 75% aus Äthan, zu 20% aus Propan und zu 5% aus Methan. Man konnte hiermit durch geeignetes zusätzliches elektrisches Heizen die Temperatur von 182,5° abs. bis auf 1° genau ungefähr 120 Minuten lang in der Versuchsapparatur aufrecht erhalten. Nach dem Verdampfen des Äthans wurde wiederum die Erwärmung auf Zimmertemperatur beschleunigt. Sofern die Kristallisation der betreffenden Metallschicht nicht schon beendet war, wurde dann bei Zimmertemperatur zur größeren Temperaturkonstanz Wasser von Raumtemperatur eingegeben und noch einmal das zeitliche Abklingen des Widerstandes gemessen. Bei weiterer Temperaturerhöhung zeigten alle Metalle bei den untersuchten Schichtdicken ziemlich bald einen reversiblen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur, wie er dem Verhalten des normalen kristallinen Materials entspricht. Da im Rahmen dieser Untersuchung lediglich die zeitliche Widerstandsänderung bei konstanter Temperatur interessierte, wurde dieser Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur nicht weiter verfolgt²⁾.

Nach Beendigung der Meßreihen wurde die Zelle geöffnet, ein genau ausgemessener Teil der Schicht abgelöst und die Metallmenge durch kolorimetrische Analyse bestimmt. Die Schichtdicke wurde daraus unter Verwendung der normalen Dichte des kristallinen kompakten Materials berechnet. Die Schichtdicke ist nur ein Maß für die Metallmenge pro Flächeneinheit. Der Fehler der Metallmengenbestimmung dürfte etwa 10% betragen.

Folgende Schichtdicken wurden für die in den Tabellen 1 bis 7 angeführten Metallschichten erhalten:

Ni I (11) mμ	Fe I 25 mμ	Cu I 21 mμ	Ag I 1,15 mμ
Ni II 19,4 "	Fe II (11) "	Cu II (24,5) "	Ag II 1,5 "
Ni III 14 "	Fe III (29) "	Cu III 28 "	Ag III 4,1 "
Ni IV 17,2 "	Fe IV 12,3 "	Bi I (55) mμ	Ag IV 18,2 "
Ni V 13 "		Bi II 23,2 "	Ag V 13,6 "
Au I (15) mμ	Pb I 18,1 mμ	Bi III 20 "	Ag VI 7,1 "
Au II (25) "	Pb II 14,4 "	Bi IV 15,9 "	Ag VII 13,2 "
Au III (32) "	Pb IV 8,3 "	Bi VI (63) "	Ag IX 1,2 "
Au IV 66 "	Pb VI 19,4 "	Bi VII 5,1 "	
Au V 58 "	Pb IX (21) "	Bi VIII 6,7 "	

Die angegebenen Zahlenwerte sind aus je zwei Analysenergebnissen gemittelt.

¹⁾ Es wurde uns vom Ammoniakwerk der Leunawerke freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle Herrn Dr. F. Henning bestens danken. — ²⁾ Siehe darüber die früheren Arbeiten.

3. Versuchsergebnisse.

a) *Nickel und Eisen.* Das für die Versuche verwendete vakuumgeschmolzene Nickel von Heraeus wurde von einer etwa 15 mm langen

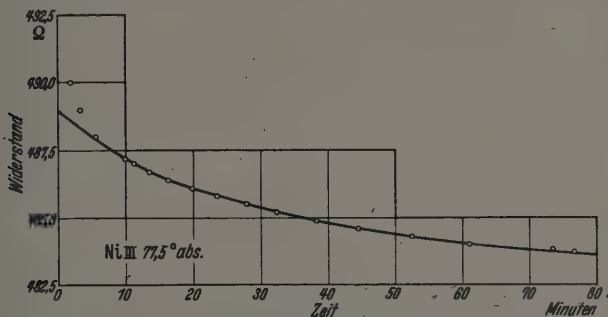


Fig. 2a. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 14 μ dicken Nickelschicht (Ni III) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 1 berechnet.]

Spirale aus 0,5 mm starkem Draht durch elektrisches Glühen verdampft und bei 64° abs. kondensiert. Die Kondensationszeit lag bei den unter-

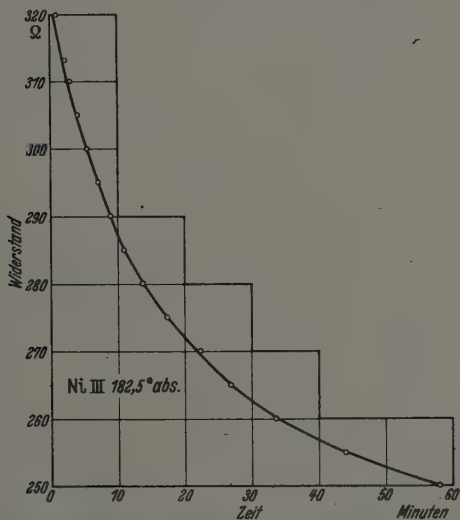


Fig. 2b. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 182,5° abs.) der Nickelschicht Ni III nach dem Erwärmen auf 182,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 1 berechnet.]

suchten Nickelschichten zwischen 4 und 17 Minuten. Die Fig. 2a bis 2c geben den Verlauf eines Versuchs wieder.

Als das Thermoelement die Temperatur des siedenden Stickstoffs (77,5° abs.) anzeigte, wurde die in Fig. 2a dargestellte Widerstandsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit bei konstant gehaltener Temperatur aufgenommen.

In dieser, wie in den folgenden gleichartigen Figuren ist die ausgezogene Kurve nach einer empirisch gewonnenen Formel von der Form

$$R - R_{\infty} = \frac{1}{k \cdot t + K_0}; \quad K_0 \equiv \frac{1}{R_0 - R_{\infty}} \quad (1)$$

berechnet worden, deren Konstanten in den Tabellen 1 bis 7 zusammengestellt sind. t bedeutet die Zeit in Minuten, gemessen vom Erreichen des

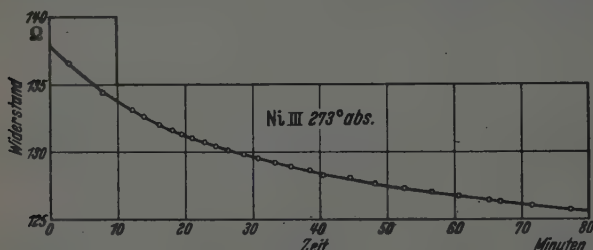


Fig. 2c. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 273° abs.) der Nickelschicht Ni III nach dem Erwärmen auf 273° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 1 berechnet.]

Siedepunktes des flüssigen Stickstoffs an, R ist der jeweilige Widerstand in Ω , R_{∞} der Wert, dem R hyperbolisch zustrebt, R_0 der Anfangswert bei $t = 0$; k ist eine Konstante.

Tabelle 1. Nickel.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_{∞} in Ω	$\Delta\lambda \equiv \frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Ni I	1559	768,0	0,5074	$3,071 \cdot 10^{-6}$
	Ni IV	861,2	739,0	0,1419	$7,44 \cdot 10^{-5}$
	Ni II	484,5	462,0	0,04642	$9,33 \cdot 10^{-4}$
	Ni III	489,0	481,3	0,01574	$3,829 \cdot 10^{-3}$
182,5°	Ni I	494,7	72,0	0,855	$2,381 \cdot 10^{-6}$
	Ni IV	255,8	92,0	0,641	$1,330 \cdot 10^{-4}$
	Ni III	302,8	228,4	0,2462	$6,20 \cdot 10^{-4}$
296°	Ni II	72,43	54,55	0,2468	$1,453 \cdot 10^{-3}$
	Ni V	145,0	120,7	0,1670	$1,570 \cdot 10^{-3}$
	(Ni III)	—	—	0,1592	$2,166 \cdot 10^{-3}$
	(Ni IV)	—	—	0,0407	$3,844 \cdot 10^{-3}$
270°	Ni III	143,8	120,9	0,1592	$1,890 \cdot 10^{-3}$
314°	Ni IV	73,70	70,70	0,0407	$4,167 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ Die eingeklammerten Versuche wurden bei 270° bzw. 314° abs. durchgeführt und die erhaltenen k -Werte auf 296° abs. umgerechnet; das entsprechende ist in den folgenden Tabellen geschehen.

Die ersten Meßpunkte der bei 77,5° abs. aufgenommenen Isothermen liegen im allgemeinen etwas oberhalb der berechneten Kurve. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die bei 64° abs. kondensierte Metallschicht noch nicht die höhere Temperatur von 77,5° abs. angenommen hatte. Die in den Tabellen angegebenen Werte R_0 sind daher die aus K_0 und R_∞ nach Gl. (1) berechneten.

Nach etwa 1 1/2 Stunden war der Stickstoff in K (Fig. 1) verdampft. Die Schicht wurde nun auf die Temperatur des flüssigen Äthans gebracht und die zeitliche Abnahme des Widerstandes bei 182,5° abs. gemessen (Fig. 2 b) und dann eine dritte Isotherme nach dem Erwärmen auf 279° abs.

Tabelle 2. Eisen.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_∞ in Ω	$\Delta\lambda \equiv \frac{R_0 - R_\infty}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Fe II	2717	2293	0,1562	$5,71 \cdot 10^{-5}$
	Fe IV	1751	1659	0,0525	$8,02 \cdot 10^{-5}$
	Fe I	476,9	414,7	0,1120	$2,573 \cdot 10^{-4}$
	Fe III	70,68	58,74	0,1690	$4,850 \cdot 10^{-3}$
182,5°	Fe II	1065	854,0	0,1980	$1,460 \cdot 10^{-4}$
	Fe IV	446,0	374,7	0,1599	$2,242 \cdot 10^{-4}$
	Fe I	148,6	118,9	0,1999	$4,854 \cdot 10^{-4}$
	Fe III	47,21	45,47	0,03704	$4,643 \cdot 10^{-3}$
292°	Fe IV	245,4	227,7	0,0722	$4,175 \cdot 10^{-3}$
290°	(Fe II)	—	—	0,02453	$7,56 \cdot 10^{-3}$
	Fe II	534,0	520,9	0,02453	$7,51 \cdot 10^{-3}$

aufgenommen (Fig. 2 c). Auch die Isothermen in Fig. 2 b und 2 c lassen sich sehr gut durch die hyperbolische Gl. (1) darstellen, wobei die Konstanten R_0 , R_∞ und k andere sind.

Da bei Zimmertemperatur die zeitliche Änderung des Widerstandes der bei 64° abs. kondensierten Metallschicht häufig zu gering war, als daß sie noch genügend genau gemessen werden konnte, wurde in einem Versuch eine Schicht bei 296° abs. aufgedampft und die zeitliche Widerstandsänderung bei der gleichen Temperatur verfolgt (vgl. Ni V in Tabelle 1). Auch hier erhält man den hyperbolischen Kurvenverlauf.

Für die Herstellung der Eisenschichten wurde vakuumgeschmolzenes Reineisen von Heraeus verwandt. Der wendelförmige Draht wurde durch elektrisches Glühen unmittelbar verdampft. Die bei 77,5° abs., 182,5° abs. und Zimmertemperatur gemessene zeitliche Widerstandsabnahme ergab denselben hyperbolischen Verlauf wie bei Nickel. Die Konstanten dieser Kurven sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

b) Kupfer, Silber und Gold. Die Kupferschichten wurden durch Verdampfen von reinstem vakuumgeschmolzenem Elektrolytkupfer von

Heraeus hergestellt. Die in Fig. 8 wiedergegebene zeitliche Widerstandsabnahme bei $77,5^{\circ}$ abs. zeigt zunächst, wie bei den Nickel- und Eisen-schichten, die durch mangelnden Temperatúrausgleich in den ersten Minuten hervorgerufene Abweichung der ersten Punkte von der berechneten Kurve. Während sich eine Hyperbel durch die von $t = 7$ bis $t = 70$ Minuten erhaltenen Meßpunkte hindurchlegen läßt, zeigen die bei $t = 87$ und $t = 104$ Minuten gemessenen Werte einen stärkeren Abfall des Wider-

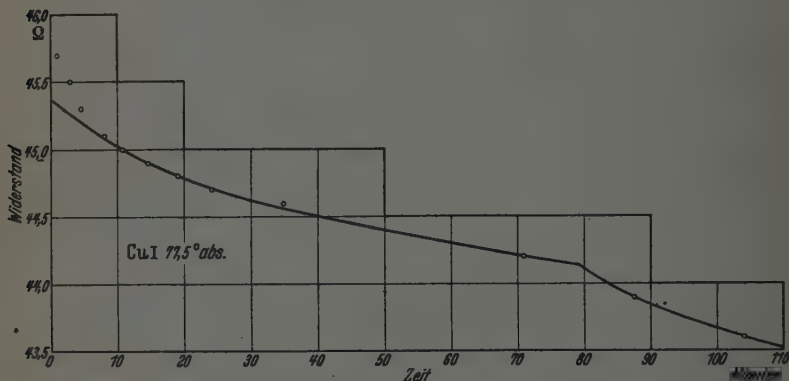


Fig. 3. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei $77,5^{\circ}$ abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 21 mm dicken Kuperschicht (CuI) nach dem Erwärmen auf $77,5^{\circ}$ abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 3 berechnet.]

standes. Durch eine Temperaturerhöhung über $77,5^{\circ}$ abs. hinaus kann dieser neue bei etwa $t = 80$ Minuten beginnende Widerstandsabfall nicht erklärt werden, denn es war noch genügend flüssiger Stickstoff im Glaszylinder *K* (Fig. 1) und das Thermoelement zeigte noch einwandfrei die Siedetemperatur des Stickstoffs an. Noch deutlicher wurde das Auftreten eines zweiten hyperbolischen Widerstandsabfalls der $77,5^{\circ}$ -Isothermen für größere t -Werte bei einer Goldschicht und einigen Blei- und Wismut-schichten beobachtet (vgl. Fig. 8 und 9a), bei denen die Konstanten beider Hyperbeln ermittelt werden konnten.

Im Gegensatz zur $77,5^{\circ}$ -Isothermen zeigen die bei $182,5^{\circ}$ abs. und Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven der Kuperschichten einen einheitlichen hyperbolischen Widerstandsabfall, dessen Konstanten aus Tabelle 3 zu ersehen sind. Kupfer ließ sich nicht in so dünnen Schichten untersuchen wie Eisen und Nickel, da derartige Kuperschichten bei Temperaturerhöhung sehr bald Risse bekamen, wie man aus Kontaktstörungen entnehmen konnte.

Tabelle 3. Kupfer.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_∞ in Ω	$\Delta l \equiv \frac{R_0 - R_\infty}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Cu I	45,25	43,45	0,03976	$1,105 \cdot 10^{-2}$
77,5°	Cu III	39,32	37,87	0,03687	$1,702 \cdot 10^{-2}$
182,5°	Cu I	32,63	27,96	0,1431	$1,860 \cdot 10^{-3}$
298°	(Cu II	—	—	0,1652	$6,96 \cdot 10^{-3}$)
	(Cu I	—	—	0,0780	$2,85 \cdot 10^{-3}$)
	Cu III	9,500	8,847	0,0687	$5,44 \cdot 10^{-2}$
289°	Cu II	13,92	11,62	0,1652	$6,75 \cdot 10^{-3}$
305°	Cu I	15,40	14,20	0,0780	$2,910 \cdot 10^{-2}$

Zum Aufdampfen der Silberschichten wurde reines vakuumgeschmolzenes Silber von Heraeus verwandt. Wie bei Kupfer waren auch

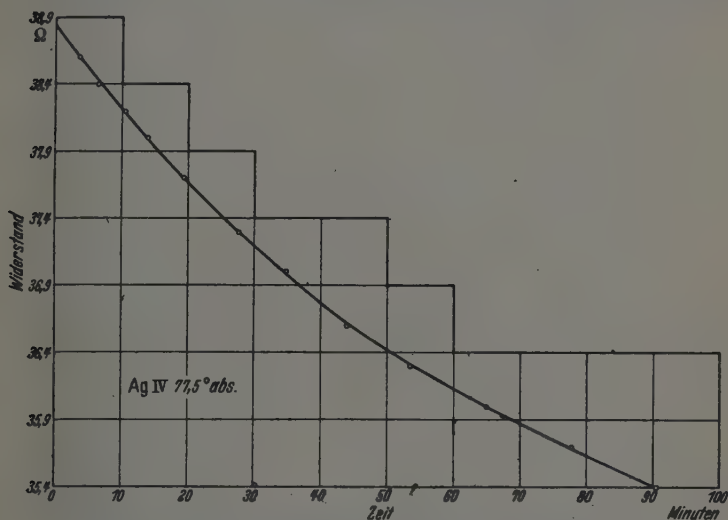


Fig. 4a. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 18,2 μ dicken Silberschicht (Ag IV) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 4 berechnet].

bei Silber nur Schichten, deren Anfangswiderstand kleiner als 50 Ω bei 77,5° abs. war, bis zu Zimmertemperatur hinauf beständig. Schichten mit höherem Anfangswiderstand koagulierten¹⁾ meist oberhalb 210° abs.

Auch beim Silber erhält man den gleichen hyperbolischen Verlauf der Widerstandsabnahme, wie die Fig. 4a, 4b und 5 zeigen, in denen wieder

¹⁾ Vgl. R. Suhrmann u. W. Berndt, ZS. f. Phys. 115, 17, 1940.

die ausgezogenen Kurven, wie in den übrigen Abbildungen der Widerstandskurven, nach den berechneten Konstanten (Tabelle 4) gezeichnet sind. Da der Widerstandsabfall der Silberschichten bei Zimmertemperatur meist

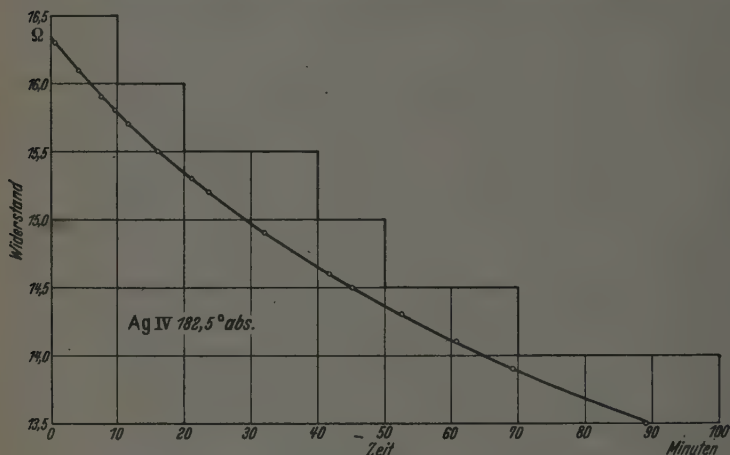


Fig. 4b. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 182,5° abs.) der Silberschicht Ag IV nach dem Erwärmen auf 182,5° abs.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 4 berechnet.]

schon nicht mehr meßbar war, wurde der Silberspiegel in zwei Versuchen [Ag IX¹) und Ag VI] unmittelbar bei Zimmertemperatur aufgedampft und die zeitliche Widerstandsabnahme bei Zimmertemperatur verfolgt. Auch in diesem Falle gibt die durch Rechnung hindurchgelegte Hyperbel den Widerstandsabfall gut wieder (Fig. 5). Tabelle 4 enthält wieder die Konstanten der isothermen Hyperbeln des Widerstandsabfalls aller aufgedampften Silberschichten.

Die Goldschichten wurden wie beim Silber und Kupfer durch Verdampfen von vakuumgeschmolzenem Gold aus der Wolframwendel hergestellt. Die Fig. 6a bis 6c geben die Meßresultate eines Versuchs wieder. Ein etwas abweichendes Verhalten zeigen die Goldschichten bei 77,50 abs., wo die Widerstandsabnahme zu Anfang eine gewisse Verzögerung erleidet.

¹) Diese bei Zimmertemperatur kondensierte Silberschicht koagulierte nicht, trotz ihrer geringen Dicke; im Gegensatz hierzu steht das Verhalten der bei tiefen Temperaturen kondensierten sehr dünnen Silberschichten (vgl. R. Suhrmann u. W. Berndt, l. c.). Vielleicht ordnen sich die bei Zimmertemperatur kondensierten sehr dünnen Schichten von vornherein in Dendritenform an, so daß sie trotz der geringen Metallmenge eine merkliche Leitfähigkeit aufweisen.

Tabelle 4. Silber.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_∞ in Ω	$\Delta k \equiv \frac{R_0 - R_\infty}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Ag I	300 · 10 ³	< 10 ³	0,998	3,330 · 10 ⁻⁸
	Ag II	2335	590	0,748	8,04 · 10 ⁻⁶
	Ag IV	39,64	31,54	0,2044	1,345 · 10 ⁻³
	(Ag V)	—	—	0,0374	3,500 · 10 ⁻²)
	Ag VII	38,55	37,18	0,03552	4,500 · 10 ⁻²
89,7°	Ag V	46,42	44,68	0,0374	4,480 · 10 ⁻²
182,5°	Ag I	450	31	0,931	3,870 · 10 ⁻⁵
	Ag II	185	60	0,676	1,395 · 10 ⁻⁴
	Ag III	43,65	16,05	0,632	7,30 · 10 ⁻⁴
	Ag IV	16,15	10,20	0,3686	1,546 · 10 ⁻³
	Ag VII	23,25	15,36	0,3395	1,526 · 10 ⁻³
	Ag V	26,72	21,82	0,1836	5,94 · 10 ⁻³
299°	Ag IX	52,98	41,66	0,2138	9,56 · 10 ⁻³
	Ag VII	12,33	11,24	0,0884	4,920 · 10 ⁻²
	Ag VI	3,007	2,915	0,0360	4,535 · 10 ⁻¹

Der Widerstand der bei 64° abs. kondensierten Schicht bleibt nach der Erwärmung auf 77,5° abs. zunächst etwa 40 Minuten lang nahezu konstant. Dann setzt eine allmähliche Abnahme ein und nach 60 Minuten beginnt der hyperbolische Widerstandsabfall. Dieses Verhalten zeigten alle von uns

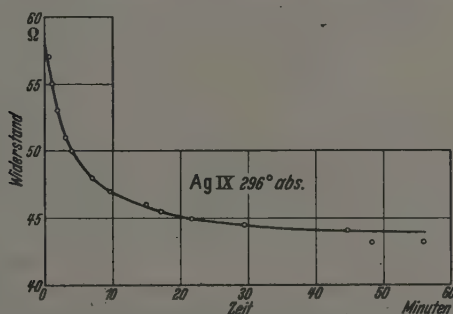


Fig. 5. Zeitliche Widerstandsabnahme einer bei 296° abs. kondensierten 1,2 μ dicken Silberschicht (Ag IX) bei derselben Temperatur.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 4 berechnet.]

untersuchten Goldschichten, wobei die Dauer der Verzögerung stark schwankte. In einem Falle (Au V) blieb der Widerstand bei dieser Temperatur bis auf ganz geringe unregelmäßige Schwankungen nach oben und nach unten über 3 Stunden lang — länger wurde bei dieser Temperatur nicht beobachtet — konstant. Erst beim Erwärmen über 77,5° abs. hinaus setzte dann die erwartete Widerstandsabnahme ein. Bei höheren Temperaturen

traten derartige Verzögerungen nicht mehr auf. Die geringe Abweichung von der Hyperbel für kleine t -Werte in Fig. 6b dürfte auf einen Siedeverzug im Äthan zurückzuführen sein; sie war bei anderen Schichten auf dieser Isothermen nicht zu beobachten.

Ein ähnliches Ausbleiben des Widerstandsabfalls bei Goldschichten hat D. A. Was¹⁾ gefunden, wenn die Dicke seiner bei Zimmertemperatur auf-

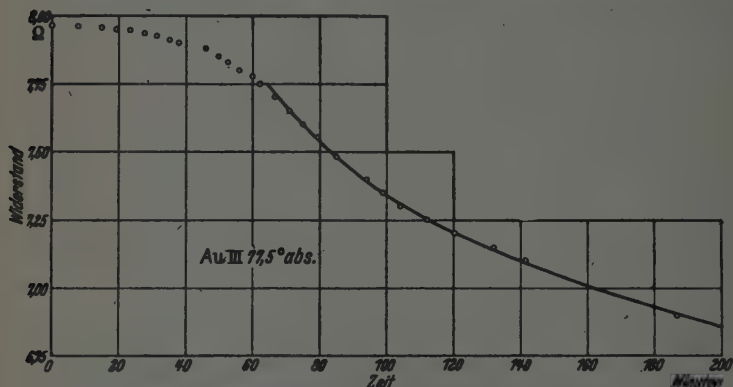


Fig. 6a. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten, 32 μ m dicken Goldschicht (Au III) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 5 berechnet.]

gedampften Schichten unterhalb 5 μ m lag. In diesem Falle blieben die Goldatome infolge der Adhäsionskräfte unmittelbar an ihrer Auftreffstelle auf der Unterlage haften.

Einen Hinweis auf die Ursache der Verzögerung der Widerstandsabnahme in unseren Versuchen bei 77,5° abs. ergibt die Feststellung, daß eine besonders auffällige Verzögerung dann eintrat, wenn die Verdampfungsdauer kurz und die Heizstromstärke der Wolframwendel groß war. Es ist daher anzunehmen, daß durch die in diesem Falle hell glühende Wolframspirale eine merkliche Erwärmung der Kondensationsfläche über 64° abs. hinaus eintrat, so daß sich die Schicht bei einer Temperatur in der Nähe von 77,5° abs. kondensierte und daher dieser Temperatur entsprechend ordnete. Nach der Abschaltung der Heizspirale erniedrigte sich wieder die Temperatur der Kondensationsfläche und der einer Temperatur von etwa 77,5° abs. entsprechende Ordnungszustand wurde eingefroren; eine weitere Widerstandsabnahme konnte daher erst beim Überschreiten dieser Temperatur einsetzen. Im

¹⁾ Siehe S. 288, Anm. 3.

Einklang mit dieser Deutung steht der Befund, daß bei den übrigen aus der Wolframspirale verdampften Metallen, deren Dampfdruck höher als der des Goldes liegt, die also keine so hohe Verdampfungstemperatur benötigen, die beim Gold beobachteten Verzögerungen nicht auftraten.

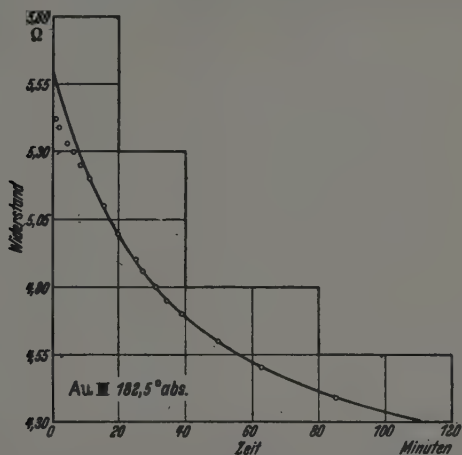


Fig. 6b. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 182,5° abs.) der Goldschicht Au III nach dem Erwärmen auf 182,5° abs.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 5 berechnet.]

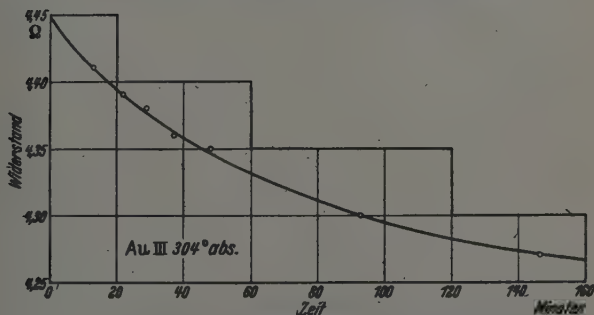


Fig. 6c. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 304° abs.) der Goldschicht Au III nach dem Erwärmen auf 304° abs.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 5 berechnet.]

Die aus den Isothermen der verschiedenen Goldversuche berechneten Konstanten der hyperbolischen Abfallkurven sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Bei Au IV wurde ein erster und ein zweiter hyperbolischer Widerstandsabfall bei 77,5° abs. beobachtet (Au IV₁ und Au IV₂).

Tabelle 5. Gold.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_{∞} in Ω	$\Delta l \equiv \frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Au I	18,50	14,14	0,236	$6,30 \cdot 10^{-3}$
	Au III	7,80	6,26	0,198	$6,86 \cdot 10^{-3}$
	Au II	12,30	10,30	0,163	$1,165 \cdot 10^{-2}$
	Au IV ₁	4,035	3,690	0,0855	$3,940 \cdot 10^{-2}$
	Au IV ₂	3,915	3,771	0,0368	$1,776 \cdot 10^{-1}$
182,5°	Au III	5,205	3,885	0,2528	$1,659 \cdot 10^{-2}$
	Au II	8,634	7,564	0,1240	$2,670 \cdot 10^{-2}$
	Au IV	3,100	2,654	0,1439	$3,030 \cdot 10^{-2}$
	Au V	3,863	3,376	0,1261	$3,470 \cdot 10^{-2}$
	Au I	12,863	11,626	0,0943	$4,080 \cdot 10^{-2}$
298°	Au V	2,897	2,708	0,0655	$2,81 \cdot 10^{-1}$
	Au IV	2,575	2,497	0,0303	1,28

c) *Blei und Wismut.* Blei und Wismut wurden als Metalle mit sehr niedrigen charakteristischen Temperaturen in die vorliegende Unter-

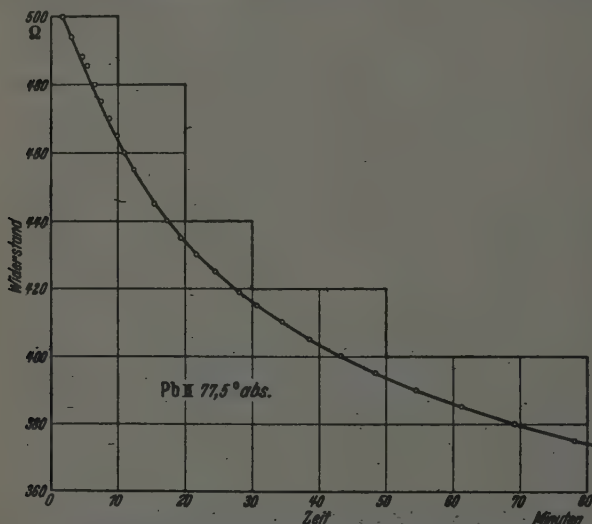


Fig. 7a. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 14,4 mμ dicken Bleischicht (Pb II) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 6 berechnet.]

suchung einbezogen. Es wurden reinste Präparate von Merck und Kahlbaum verwandt. Die Verdampfung geschah aus einem durch eine Wolframspirale geheizten Quarzröhrchen heraus.

Während die Isothermen der Bleischicht Pb II in Fig. 7a bis 7c einen sehr gleichmäßigen hyperbolischen Widerstandsabfall bei allen drei Beob-

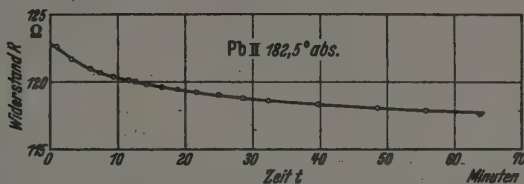


Fig. 7b. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei $182,5^\circ \text{ abs.}$) der Bleischicht Pb II nach dem Erwärmen auf $182,5^\circ \text{ abs.}$
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 6 berechnet.]

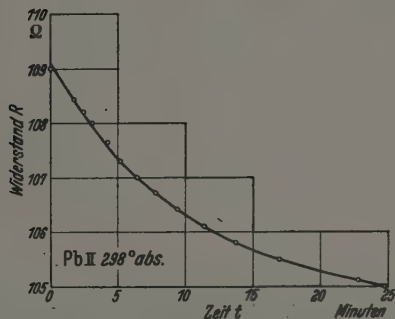


Fig. 7c. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 298° abs.) der Bleischicht Pb II nach dem Erwärmen auf 298° abs.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 6 berechnet.]

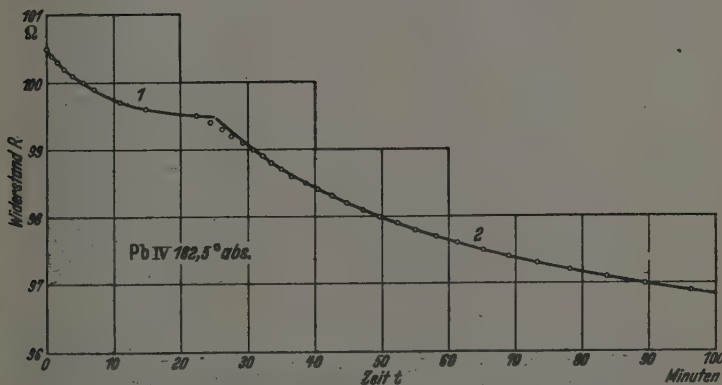


Fig. 8. Zeitliche Widerstandsabnahme einer bei $182,5^\circ \text{ abs.}$ kondensierten $8,3 \text{ m}\mu$ dicken Bleischicht (Pb IV) bei derselben Temperatur.
[Kurven nach Gleichung (1) und Tabelle 6 berechnet.]

achtungstemperaturen aufweisen, zeigen die bei 182,5° abs. kondensierte Bleischicht Pb IV (Fig. 8) und die bei 64° abs. kondensierte Wismutschicht Bi II (Fig. 9a) bei der Beobachtungstemperatur 182,5° abs. bzw. 77,5° abs. sehr deutlich die schon bei der Kupferschicht Cu I (Fig. 8) angedeutete

Tabelle 6. Blei.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_{∞} in Ω	$\Delta l \equiv \frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Pb II	512,6	329,0	0,3584	$2,014 \cdot 10^{-4}$
	Pb I _a	91,89	64,89	0,2898	$3,218 \cdot 10^{-4}$
	(Pb I _b)	—	—	0,1556	$7,19 \cdot 10^{-4}$
89,7°	Pb I _b	76,54	64,63	0,1556	$8,28 \cdot 10^{-4}$
182,5°	Pb IV ₂	103,83	95,11	0,0839	$4,65 \cdot 10^{-3}$
	Pb II	122,7	116,5	0,051	$9,7 \cdot 10^{-3}$
	Pb IV ₁	100,50	98,85	0,0164	$4,99 \cdot 10^{-3}$
297°	Pb II	109,08	102,94	0,0563	$1,370 \cdot 10^{-3}$
	(Pb VI)	—	—	0,0292	$2,67 \cdot 10^{-3}$
	Pb IX	35,37	35,01	0,0102	$1,29 \cdot 10^{-1}$
286°	Pb VI	42,47	41,23	0,0292	$2,66 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7. Wismut.

Meßtemperatur T in abs. Graden	Versuch	R_0 in Ω	R_{∞} in Ω	$\Delta l \equiv \frac{R_0 - R_{\infty}}{R_0}$	k in $\Omega^{-1} \text{ min}^{-1}$
77,5°	Bi II ₂	1326	331,3	0,751	$1,640 \cdot 10^{-5}$
	(Bi IV)	—	—	0,866	$2,335 \cdot 10^{-5}$
	Bi III _a	1156	807,5	0,3016	$3,108 \cdot 10^{-5}$
	Bi II ₁	918,3	690,5	0,2480	$7,17 \cdot 10^{-5}$
	Bi I	284,7	307,4	— 0,0739	$— 1,128 \cdot 10^{-3}$
89,7°	(Bi III _b)	—	—	0,02041	$2,882 \cdot 10^{-3}$
	Bi IV	109,0	146,3	0,866	$2,668 \cdot 10^{-5}$
89,7°	Bi III _b	896,2	877,9	0,02041	$3,288 \cdot 10^{-3}$
182,5°	Bi II	482,1	457,1	0,0518	$1,466 \cdot 10^{-3}$
	Bi I	662,5	677,5	— 0,02214	$— 5,10 \cdot 10^{-3}$
298°	Bi VII	1701	1611	0,0529	$3,158 \cdot 10^{-4}$
	Bi VIII	879,8	838,9	0,04642	$7,10 \cdot 10^{-4}$
	Bi VI	—	—	0,02924	$3,481 \cdot 10^{-3}$
302°	Bi VI	41,05	39,85	0,02924	$3,493 \cdot 10^{-3}$

zweite hyperbolische Widerstandsabnahme. Die Konstanten beider Hyperbeln wurden in Tabelle 6 und 7 aufgenommen. Auch in diesen Fällen kann der zweite Abfall nicht durch mangelnde Temperaturkonstanz, die ja ständig kontrolliert wurde, erklärt werden. Eine mehrfache Änderung der Stärke

des Widerstandsabfalls bei konstanter Temperatur fand auch Mitchell¹⁾ an Zink- und Cadmiumschichten, die bei tiefen Temperaturen kondensiert

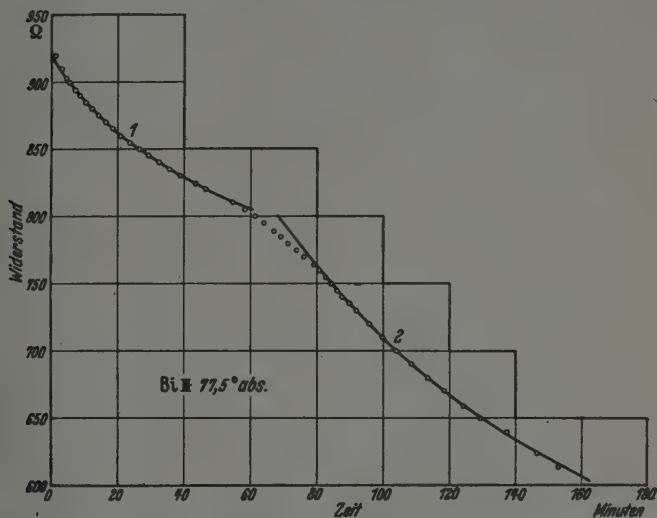


Fig. 9a. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 23,2 nm dicken Wismutschicht (Bi II) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurven nach Gleichung (1) und Tabelle 7 berechnet.]

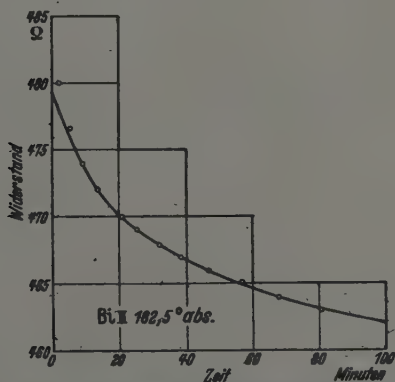


Fig. 9b. Zeitliche Widerstandsabnahme (gemessen bei 182,5° abs.) der Wismutschicht Bi II nach dem Erwärmen auf 182,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 7 berechnet.]

¹⁾ Siehe S. 288, Anm. 4.

wurden. Bei seinen Kurven ist der hyperbolische Verlauf jedoch nicht so deutlich zu erkennen.

Bei den ungeordneten Blei- und Wismutschichten, die durch Kondensation bei *Zimmertemperatur* erhalten wurden, war die Widerstandsänderung bei dieser Temperatur dann am größten, wenn die Aufdampfzeit möglichst kurz gewählt wurde. Bei dieser Versuchsbedingung reichte die Aufdampfzeit offenbar nicht aus, um die bei Zimmertemperatur mögliche Ordnung der kondensierten Atome bereits während der Kondensation herbeizuführen.

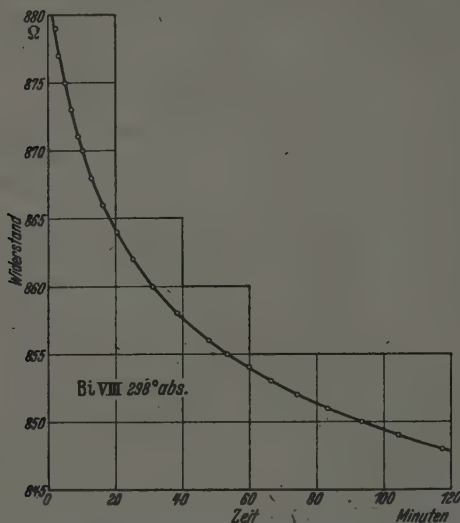


Fig. 10. Zeitliche Widerstandsabnahme einer bei 298° abs. kondensierten 6,7 μ dicken Wismutschicht (BI VIII) bei derselben Temperatur.
[Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 7 berechnet.]

Bei langer Aufdampfzeit hingegen erfolgte die Ordnung während der Kondensation und die Widerstandsabnahme nach Beendigung des Aufdampfens war nur gering.

Die zeitliche Änderung des Widerstandes der Wismutschichten war insofern von besonderem Interesse, als sich die bei tiefen Temperaturen kondensierten Schichten dieses Metalls je nach ihrer Dicke ganz verschieden verhalten¹⁾. Sehr dünne Schichten ergeben bei der Erwärmung eine irreversible Widerstandsabnahme wie normale Metalle. Dickere Schichten von 50 bis 250 μ Dicke zeigen dagegen eine irreversible *Zunahme*²⁾ des Wider-

¹⁾ R. Suhrmann u. H. Schnackenberg, erscheint später. — ²⁾ Siehe 3. 287, Anm. 2.

standes, die bei etwa 210° abs. beendet ist. Das entsprechende Verhalten konnten wir nun bei der Untersuchung der zeitlichen Widerstandsänderung von Wismutschichten beobachten: Die in Fig. 9a, 9b und 10 untersuchten

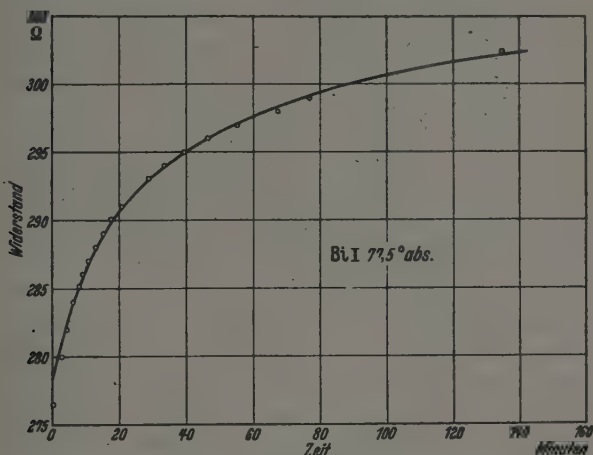


Fig. 11a. Zeitliche Widerstandszunahme (gemessen bei 77,5° abs.) einer bei 64° abs. kondensierten 55 mμ dicken Wismutschicht (BiI) nach dem Erwärmen auf 77,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 7 berechnet.]

Wismutschichten von 23,2 bzw. 6,7 mμ Dicke lassen die hyperbolische Widerstandsabnahme der übrigen untersuchten Metalle erkennen; die in Fig. 11a und 11b dargestellten Kurven einer Wismutschicht von 55 mμ Dicke hingegen einen Anstieg des Widerstandes, der ebenfalls sehr gut durch die hyperbolische Gl. (1) wiedergegeben wird, nur daß k und K_0 bzw. $\Delta\lambda$ jetzt negative Vorzeichen besitzen. Oberhalb von 200° abs. ließ diese Schicht keine zeitliche Änderung des Widerstandes mehr erkennen.

Die Werte der Konstanten für die Hyperbeln der verschiedenen untersuchten Blei- und Wismutschichten

sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Bei Pb I und Bi III wurde der Widerstandsabfall sowohl bei 77,5° (a) als auch bei 89,7° (b) untersucht; die Konstante k des letzteren wurde auf 77,5° umgerechnet.

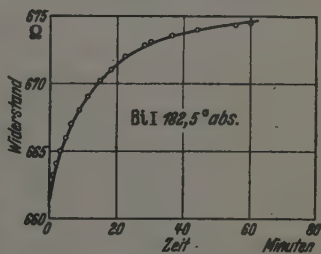


Fig. 11b. Zeitliche Widerstandszunahme (gemessen bei 182,5° abs.) der Wismutschicht Bi I nach dem Erwärmen auf 182,5° abs. [Kurve nach Gleichung (1) und Tabelle 7 berechnet.]

4. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Wie in früheren Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, ist das Widerstandsverhalten von Metallschichten, die bei tiefen Temperaturen (20 bis 800 abs.) auf einer Quarzglas- oder Glasunterlage kondensiert wurden und dann allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt werden, davon abhängig, ob es sich um ein Halbmetall wie Antimon oder Tellur oder um ein gut leitendes Metall handelt. Die Halbmetalle zeigen in einem eng begrenzten Temperaturgebiet eine plötzliche irreversible Widerstandsabnahme um mehrere Zehnerpotenzen. Unterhalb dieses Temperaturbereiches haben sie ausgeprägte Halbleitereigenschaften, oberhalb gleicht ihr Widerstandsverhalten mehr dem der eigentlichen Metalle. Der Widerstand der *gut leitenden* Metalle hingegen nimmt mit zunehmender Temperatur irreversibel monoton ab; ihr Widerstands-Temperaturkoeffizient ist auch unmittelbar nach der Kondensation positiv. Nur sehr dünne Schichten, bei denen wahrscheinlich die Adsorptionskräfte der Unterlage das Widerstandsverhalten beeinflussen, haben zu Anfang einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes²⁾, der mit zunehmender Erwärmung allmählich und irreversibel in einen positiven übergeht, wenn nicht die Metallschicht in einzelne Partikelchen koaguliert und der Widerstand unendlich wird.

Das verschiedenartige Verhalten der Halbmetalle und der echten Metalle läßt sich deuten³⁾, wenn man die experimentell gestützte Annahme macht, daß die auf die kalte Unterlage auftreffenden Atome bei genügend tiefer Temperatur sich nicht sofort ihrem Kristallsystem entsprechend ordnen, sondern in einer Art Vorstufe der dichtesten Kugelpackung kondensieren, die noch Unregelmäßigkeiten im Aufbau zeigt. Da die Kristallstruktur der Halbmetalle von der dichtesten Kugelpackung stark abweicht, nimmt ihr Widerstand bei der Kristallisation um mehrere Zehnerpotenzen ab und zwar in einem eng begrenzten Temperaturbereich, da eine beträchtliche Umwandlungswärme örtlich frei wird. Bei den echten Metallen dagegen, die zumeist in dichtester Kugelpackung kristallisieren, ist die Kristallstruktur von der Struktur der ungeordneten kondensierten Schichten nicht so sehr verschieden. Der Übergang dieser Schichten in den geordneten Zustand ist daher nur mit einer geringen Wärmetönung verbunden und der Widerstand ändert sich hierbei nur um etwa eine Zehnerpotenz.

¹⁾ Siehe S. 287, Anm. 2 und S. 297, Anm. 1. — ²⁾ Auch bei Zimmertemperatur kondensierte Metallschichten können in sehr geringer Dicke einen negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten aufweisen; vgl. hierzu J. H. de Boer u. H. H. Kraak, Rec. trav. chim. 55, 941, 1936. — ³⁾ Siehe S. 297, Anm. 1.

Es ist anzunehmen, daß die ungeordneten Schichten der echten Metalle einzelne Zentren aufweisen, die bereits als kleine Kristallite (zum Teil kolloider Dimension) anzusehen sind. Bei Erhöhung der Temperatur kristallisieren an diese Keime die Teilchen der ungeordneten Umgebung an, so daß die Kristallite bei zunehmender Erwärmung mehr und mehr auf Kosten der ungeordneten Phase anwachsen, bis schließlich eine homogene kristalline Struktur vorhanden ist. Der Ordnungsvorgang während der Erwärmung ist also von der „Rekristallisation“ eines feinkristallinen Systems insofern verschieden, als letzteres aus lauter kleinen Kristalliten besteht, die zu größeren zusammenwachsen, wogegen beim Ordnungsvorgang einzelne sehr kleine Kriställchen auf Kosten der *ungeordneten* Umgebung an Größe zunehmen¹⁾. Der Ordnungsvorgang ist daher eher mit der Kristallisation einer unterkühlten Schmelze zu vergleichen.

Zwischen den Kristallisationszentren einer ungeordneten Metallschicht befinden sich Fehlstellen, Lücken atomarer Dimension und ungeordnet eingebaute Teilchen, die man allgemein als Gitterstörungen bezeichnen kann und deren Konzentration im Verhältnis zum normalen Metall sehr groß ist²⁾. Am größten ist die Zahl der Gitterstörungen unmittelbar nach der Kondensation bei der Kondensationstemperatur T_1 . Wird die Schicht auf T_2 erwärmt, so können nun durch die erhöhte Wärmebewegung eine Anzahl Störungen abgebaut werden, wozu eine gewisse Zeit benötigt wird. Bei einer höheren Temperatur T_3 werden weitere Störungen abgebaut, bis die Metallschicht schließlich bei genügend hoher Temperatur ein homogen kristallines Aggregat darstellt.

Die Gitterstörungen bedingen nun einen Zusatzwiderstand³⁾, der nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur T bei dieser Temperatur um den Betrag ζ_0 abnimmt und dessen Abnahme als Maß für die Zahl n_0 der bei T abgebauten Gitterstörungen betrachtet werden kann. Bezeichnet man den Anfangswiderstand bei der Temperatur T mit R_0 , den nach genügend langer Zeit erreichten Endwiderstand mit R_∞ , so ist also

$$\zeta_0 = R_0 - R_\infty \quad (2), \quad n_0 = \zeta_0 \cdot r, \quad (2a)$$

wobei r eine Proportionalitätskonstante bedeutet.

¹⁾ Vgl. auch G. J. Finch, Trans. Faraday Soc. **31**, 1139, 1935. —

²⁾ Vgl. R. Suhrmann u. G. Barth, ZS. f. Phys. **103**, 1936, S. 161. —

³⁾ Vgl. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., IV, 4, S. 13, sowie die obige Anm. 2, S. 158.

Nachdem sich die Metallschicht eine bestimmte Zeit lang auf der Temperatur T befand, ist die Zahl n der noch vorhandenen bei dieser Temperatur abbaufähigen Störungen proportional ζ , wobei

$$\zeta = R - R_{\infty} \quad (3), \quad n = \zeta \cdot r. \quad (3a)$$

Um zu der empirisch gefundenen Gl. (1) zu gelangen, muß man annehmen, daß die Ankrystallisation an einen Keim durch den Zusammenstoß zweier gestörter Atome erfolgt, daß also die zeitliche Abnahme der abbaufähigen Störungen bei einer bestimmten Temperatur durch die Gl. (4) bzw. nach Integration, durch Gl. (4a) dargestellt wird:

$$\frac{dn}{dt} = -k' \cdot n^2, \quad (4), \quad n = \frac{1}{k' \cdot t + 1/n_0}, \quad (4a)$$

so daß unter Berücksichtigung von (2a) und (3a)

$$\zeta = \frac{1}{k \cdot t + 1/\zeta_0} \quad (5)$$

wobei $k = k' \cdot r$.

Setzt man (2) und (3) in (5) ein, so erhält man Gl. (1):

$$R - R_{\infty} = \frac{1}{k \cdot t + 1/(R_0 - R_{\infty})}.$$

Die aus der hyperbolischen Widerstandsänderung bei einer bestimmten Temperatur berechnete Konstante k der Gl. (1) ist also bis auf eine Proportionalitätskonstante r gleich der Geschwindigkeitskonstanten k' , mit der die Gitterstörungen abgebaut werden. r darf für ein bestimmtes Metall als konstant angenommen werden.

Die Geschwindigkeit, mit der die Gitterstörungen bei einer bestimmten Temperatur abgebaut werden, ist aber nicht nur durch die Zahl der in der Nähe der Kristallisationskeime befindlichen abbaufähigen Störungen bedingt, sondern auch durch die Zahl und Größe der anfänglich vorhandenen Keime, denn je größer deren Zahl und Oberfläche ist, um so mehr ungeordnete Teilchen können pro Zeiteinheit ankrystallisieren. Die Geschwindigkeitskonstante k verschiedener Schichten desselben Metalls wird daher bei derselben Temperatur von den Kondensationsbedingungen abhängen. Ging die Kondensation des Metaldampfes derart vor sich, daß in der ungeordneten Phase viele und größere Kristallkeime mit verhältnismäßig großer Oberfläche entstanden, so können sich nun, nach dem Erwärmen auf die Beobachtungstemperatur T , in der Zeiteinheit mehr ungeordnete Zentren an die Keime anlagern, als wenn bei der Kondensation nur wenige und sehr winzige Keime mit kleiner Oberfläche gebildet worden wären; k wird also eine Funktion der Zahl und Größe der Kristallkeime, d. h. der vorliegenden Kristallisationsbedingungen sein.

Ist die Ordnung der Schicht bei einer bestimmten Temperatur zu Anfang wenig verschieden von der unter den vorhandenen Kristallisationsbedingungen möglichen, ist also die „relative Ordnung“ groß, so wird die relative Gesamtabnahme $\Delta\lambda \equiv \frac{\xi_0 - \xi_\infty}{R_0}$ des Zusatzwiderstandes bei dieser Temperatur klein sein. Weicht die zu Anfang vorhandene Ordnung von der unter den vorhandenen Kristallisationsverhältnissen möglichen hingegen stark ab, ist die relative Ordnung zu Anfang klein, so besitzt $\Delta\lambda$ einen großen Wert. Als Maß für die anfängliche Abweichung von der unter den vorhandenen Kristallisationsbedingungen bei der betreffenden Temperatur möglichen Ordnung können wir also $\Delta\lambda$ ansehen, der reziproke Wert

$$\frac{1}{\Delta\lambda} \equiv \frac{R_0}{\xi_0 - \xi_\infty} = \frac{R_0}{R_0 - R_\infty} \quad (6)$$

stellt somit ein Maß für die anfänglich bereits vorhandene „relative Ordnung“, d. h. die Annäherung an die unter den vorliegenden Kristallisationsverhältnissen bei der betreffenden Temperatur mögliche Ordnung dar, die „relative Ordnung“ trägt also den anfänglichen Kristallisationsverhältnissen Rechnung.

Die Notwendigkeit dieser Überlegungen erkennt man bei der Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten k der Tabellen I bis 7. Die bei einer bestimmten Temperatur an *verschiedenen* Schichten desselben Metalls erhaltenen k -Werte weichen zum Teil um mehrere Zehnerpotenzen voneinander ab. Auch *dieselbe* Schicht kann bei einer Temperatur verschiedene k -Werte aufweisen, wie bei Besprechung der Kupfer-, Blei- und Wismutversuche gezeigt wurde (vgl. Fig. 8, 8 und 9a). Vergleicht man die Reihenfolge der bei einer *bestimmten* Temperatur gemessenen k -Werte eines Metalls mit der aus den Tabellen zu ersiehenden Aufeinanderfolge der relativen Gesamtabnahmen $\Delta\lambda$ der Zusatzwiderstände, so stellt man fest, daß, den obigen Überlegungen entsprechend, k um so größer ist, je kleinere Werte $\Delta\lambda$ annimmt. Die Geschwindigkeitskonstante ist groß, d. h. der hyperbolische Widerstandsabfall erfolgt schnell, wenn $1/\Delta\lambda$, also der relative Ordnungsgrad der Schicht groß ist. Bei kleinem relativem Ordnungsgrad hingegen, d. h. großer relativer Gesamtabnahme $\Delta\lambda$ des Zusatzwiderstandes und kleinem Wert von $1/\Delta\lambda$, ist auch k klein, die Hyperbel fällt nur langsam ab.

Ein erneuter hyperbolischer Abfall bei *derselben* Temperatur, wie er bei Au-, Pb- und Bi-Schichten beobachtet wurde, kann entweder durch die Vergrößerung der Kristallisationskeime oder durch das Entstehen neuer Keime in ungeordneter Umgebung erklärt werden. Im ersten Falle würde eine Vergrößerung der kristallisierten mit ungeordneten Stellen umgebenen

Oberfläche und damit eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k eintreten, während die relative Gesamtabnahme $\Delta\lambda$ des Zusatzwiderstandes jetzt kleiner ist, da die Ankrystallisation gestörter Zentren an die bereits gebildeten Kristallite den Zusatzwiderstand nicht mehr in dem Maße herabsetzt, wie der Ordnungsvorgang bei sehr kleinen Keimen.

Im zweiten Falle sollte sich k verringern und $\Delta\lambda$ vergrößern, denn die relative Gesamtabnahme des Zusatzwiderstandes erfolgt jetzt im wesentlichen durch den Ordnungsvorgang in der gestörten Umgebung der neuen Keime, deren Oberfläche noch klein ist. Nach dem Verhalten der k -Werte in Tabellen 5, 6 und 7 scheint der erste Fall bei dem Goldversuch Au IV, der zweite bei den Blei- und Wismutversuchen Pb IV und Bi II verwirklicht zu sein.

Um die Geschwindigkeitskonstanten k desselben Metalls bei *verschiedenen* Temperaturen und Versuchsreihen miteinander vergleichen zu können, muß man die Abhängigkeit der Konstanten k von den Kristallisationsverhältnissen ausschalten. Dies geschieht auf Grund der obigen Überlegungen, indem man für jede Temperatur k als Funktion der relativen Gesamtabnahme $\Delta\lambda$ des Zusatzwiderstandes in ein Koordinatensystem einträgt und den zum selben $\Delta\lambda$ -Wert gehörenden k -Wert für jede Temperatur ermittelt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, $\log k$ als Funktion von $\log \Delta\lambda$ aufzutragen, was in Fig. 12a bis 12g für alle untersuchten Metalle geschehen ist ¹⁾. Obwohl k wesentlich stärker von $\Delta\lambda$ als von T abhängt, ordnen sich die zu *einer* Temperatur gehörenden $\log k$ -Werte im allgemeinen recht gut auf einer Kurve an; am besten bei Silber, Blei, Nickel und Gold. Die Kurven ordnen sich in der Reihenfolge der Temperaturen; in den Fällen, in denen der Kurvenverlauf durch eine größere Anzahl von Messungen festgelegt ist, ordnen sich die Punkte um parallel verlaufende Kurven an ²⁾. Auch bei Kupfer, Wismut und Eisen liegen die Werte so, daß eine Inter- bzw. Extrapolation auf denselben Wert von $\log \Delta\lambda$ durchaus möglich ist. Bei Eisen fallen die beiden zu 77,5° abs. gehörenden Werte der Meßreihen I und III heraus. Der Grund hierfür ist vielleicht in einer mangelnden Reinheit der Schichten Fe I und Fe III zu suchen.

¹⁾ Einige k -Werte, die bei einer von 298° abs. etwas abweichenden Temperatur gemessen wurden, sind mit Hilfe von Gleichung (6) unter Verwendung eines angenäherten Q_a -Wertes auf 298° abs. umgerechnet worden. Ebenso wurden einige bei 89,7° abs. (flüssiger Sauerstoff) gemessene Werte auf 77,5° abs. umgerechnet. — ²⁾ Aus diesem Grunde wurde bei einer geringeren Anzahl von Meßpunkten und stärkerer Streuung ebenfalls ein paralleler Kurvenverlauf zugrunde gelegt und die Methode der kleinsten Quadrate angewendet.

Während im allgemeinen alle k -Werte der Tabellen in die Fig. 12 aufgenommen wurden, ließen wir die Werte der bei Zimmertemperatur aufgedampften Wismutschichten weg, da wegen des bei der hohen Temperatur sehr raschen anfänglichen Widerstandsabfalls dessen Beginn und damit k nicht genügend genau ermittelt werden konnten. Für Wismut wurden die zum selben $\Delta\lambda$ -Wert gehörenden k -Werte daher nur bei 77,5° und 182,5° abs.

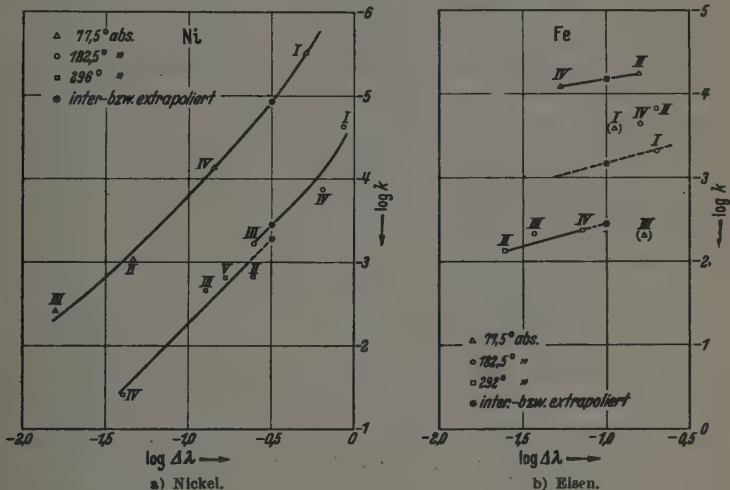


Fig. 12a bis g. $\log k$ als Funktion von $\log \Delta\lambda$ ($\Delta\lambda \equiv \frac{R_0 - R_\infty}{R_0}$) bei verschiedenen Temperaturen.

bestimmt. Für Kupfer fehlt der interpolierte k -Wert bei 182,5° abs., da nur ein Meßwert vorhanden ist. Es ist bemerkenswert, daß sich bei mehrfachem hyperbolischem Widerstandsabfall bei einer Temperatur jedesmal beide $\log k$ -Werte auf der zu der betreffenden Temperatur gehörenden Kurve anordnen (Au IV₁ und IV₂ in Fig. 12e; Pb IV₁ und IV₂ in Fig. 12f; Bi II₁ und II₂ in Fig. 12g).

Vergleicht man die k -Werte derselben Schicht bei 182,5° abs. und Zimmertemperatur, z. B. Ni III und Ni IV in Fig. 12a, so sieht man, daß die bei der höheren Temperatur ermittelten Werte fast durchweg nach kleineren $\Delta\lambda$ -Werten verschoben sind. Beim Erwärmen der Schichten auf Zimmertemperatur nimmt also der relative Ordnungsgrad zu. Wahrscheinlich wachsen bei der Erwärmung die Kristallisationskeime und vergrößern damit ihre Oberfläche, so daß die Geschwindigkeitskonstante stärker zunimmt, als infolge der Zunahme der thermischen Energie zu

erwarten wäre. $\Delta\lambda$ hingegen nimmt ab, da das Ankristallisieren gestörter Zentren an größere Kristallkeime keine so starke Verminderung des relativen Zusatzwiderstandes hervorruft wie bei sehr kleinen Keimen.

Während die Blei- und Wismutschichten diese Erscheinung auch bei der Erwärmung von 77,5° auf 182,5° abs. aufweisen, ist bei den übrigen Metallen manchmal der umgekehrte Fall zu beobachten, wenn deren Schichten von 77,5° auf 182,5° abs. erwärmt werden. Diese zu geringe Zunahme (z. B. Ag IV) oder sogar Abnahme (z. B. Ag V) der Konstanten k , verbunden mit einem Anwachsen der relativen Gesamt- abnahme $\Delta\lambda$ des Zusatzwiderstandes, kann vielleicht durch das Entstehen neuer Keime in ungeordneter Umgebung erklärt werden. Der relative Zusatzwiderstand würde dann während des Ordnungsvorganges eine verhältnismäßig große Gesamt- abnahme erfahren, wogegen

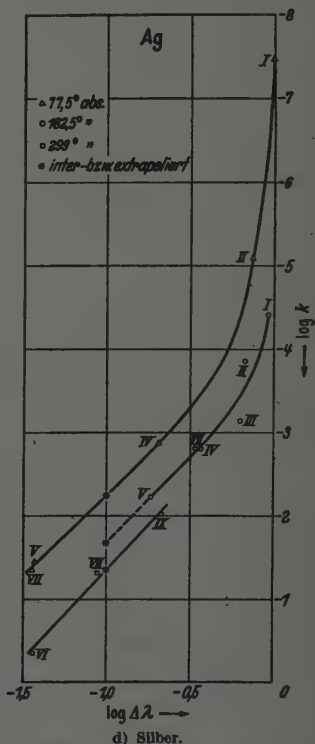
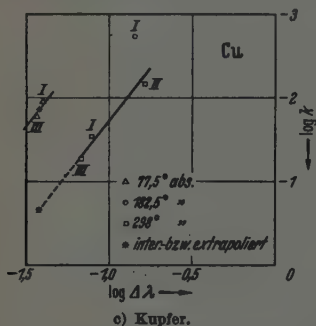


Fig. 12 c, d.

die Geschwindigkeitskonstante wegen der kleinen Oberfläche der neuen Keime klein wäre. Im allgemeinen dürften sich beide Vorgänge — Vergrößerung der Keime und das Auftreten neuer Keime — überlagern und der überwiegende Einfluß das Verhalten der Größen $\Delta\lambda$ und k bestimmen.

Um die Geschwindigkeitskonstante für die Temperaturen 77,5°, 182,5° abs. und Zimmertemperatur bei demselben relativen Ordnungsgrad zu ermitteln, läge es nahe, die Kurven in Fig. 12a bis 12g auf den Wert k_1 , welcher der größten relativen Gesamt- abnahme des Zusatzwiderstandes

$\Delta \lambda = 1$ ($\log \Delta \lambda = 0$) entspräche, zu extrapolieren. In diesem Falle bestünde der anfängliche Widerstand R_0 nur aus dem Zusatzwiderstand,

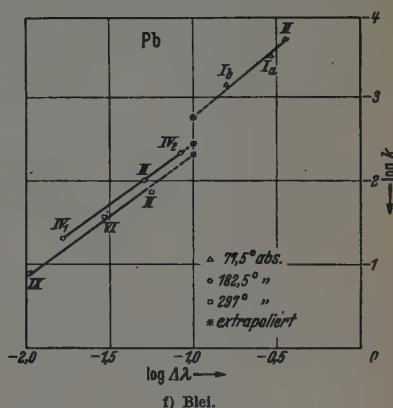
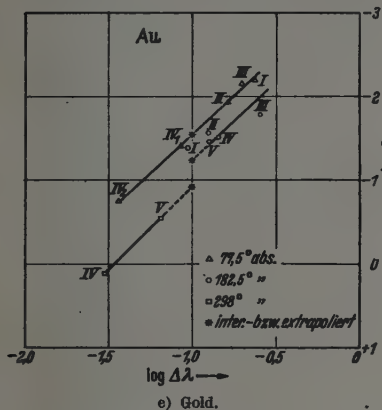
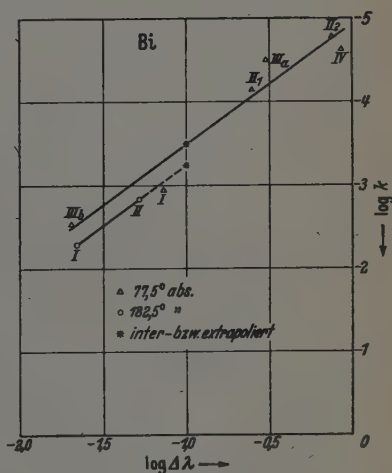


Fig. 12 e, f.

der bis $R_\infty = 0$ abnehmen würde. Die Silberkurven in Fig. 12d, die bei einer Schicht (Ag I) zwei diesem Grenzwert naheliegende k -Werte enthalten, lassen jedoch erkennen, daß die Kurven auf den Wert $\log \Delta \lambda = 0$ nicht genügend genau extrapoliert werden können. Aus diesem Grunde begnügten wir uns damit, die $\log k$ -Werte bei dem für das Kurvensystem des betreffenden Metalls geeignetsten $\log \Delta \lambda$ -Wert zu entnehmen.

Die so bestimmten, durch Sterne in Fig. 12a bis 12g gekennzeichneten Wertepaare $T, \log k$ geben die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur unter gleichen Kristallisationsbedingungen wieder; auf sie kann man also die Arrheniussche Gleichung

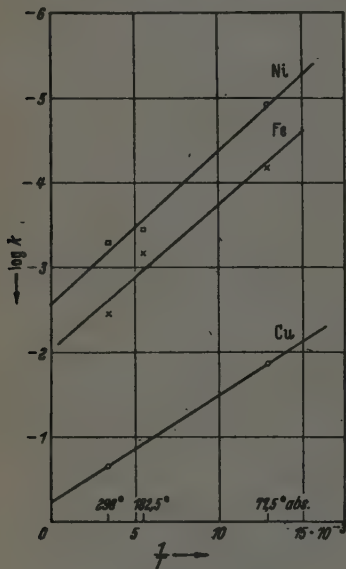


$$k = \text{const.} \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}} \quad \text{oder} \quad \log k = -\frac{Q_a}{RT} \cdot \log e + \text{const.} \quad (6)$$

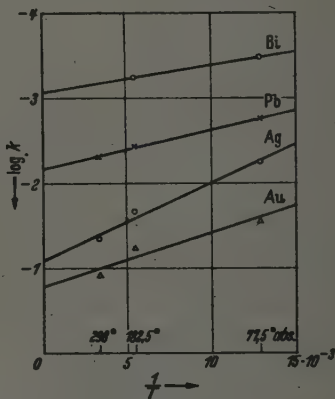
anwenden, in der Q_a die Aktivierungsenergie des Ordnungsvorganges bedeutet. Die Neigung der durch Auftragen von $\log k$ als Ordinate und $1/T$ als Abszisse erhaltenen Geraden in Fig. 13a und 13b ist proportional Q_a .

Man erkennt, daß Q_a in der Reihenfolge Ni, Fe, Cu, Ag, Au, Pb, Bi, d. h. nach der Aufeinanderfolge der charakteristischen Temperaturen θ

abnimmt. Noch deutlicher ist dies aus Tabelle 8 ersichtlich, welche die θ -Werte¹⁾ und die Aktivierungsenergien Q_a in cal/gr Atom enthält²⁾.



a) Nickel, Eisen, Kupfer.



b) Silber, Gold, Blei, Wismut.

Fig. 13 a und b. Abhängigkeit der auf gleiche Kristallisationsbedingungen bezogenen Geschwindigkeitskonstanten k des Ordnungsvorganges von der Temperatur.

Auffallend sind die geringen Werte der Aktivierungsenergien des Ordnungsvorganges im Vergleich zu denen der Platzwechselreaktionen im kristallinen Material. Nach Seith³⁾ beträgt die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion des Bleies 27900 cal/g Atom, während wir bei Blei für den Ordnungsvorgang $Q_a = 208$ cal/g Atom erhielten. Das Ankristallisieren der gestörten Zentren kann daher nur in unmittelbarer Nähe des betreffenden Keimes erfolgen.

¹⁾ Die in Klammern gesetzten θ -Werte bei Ni und Fe sind nach der Schmelzpunktsformel berechnet; die übrigen Werte aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme. — ²⁾ Die Q_a -Werte weichen teilweise von den in der Vorveröffentlichung angegebenen infolge einer neueren Berechnung innerhalb der Fehlergrenzen etwas ab. — ³⁾ W. Seith, Diffusion in Metallen, Berlin 1939.

Berechnet man nun mit Hilfe der θ -Werte die Grenزشwingungsenergie

$$h \cdot \nu_g = \theta \cdot k \quad (k \text{ Boltzmannsche Konstante})$$

der Bausteine der verschiedenen Metallgitter bzw. diesen Betrag pro g-Atom

$$N_L \cdot h \cdot \nu_g = \theta \cdot R \quad (N_L \text{ Loschmidtsche Zahl});$$

so erhält man die in Tabelle 8 angegebenen Zahlen, die sehr nahe gleich den ermittelten Aktivierungsenergien sind.

Tabelle 8.

Metall	Charakteristische Temperatur θ	$h \cdot \nu_g = k \cdot \theta$ in cal/gr-Atom	Aktivierungsenergie Q_a in cal/gr-Atom
Ni	375 (425)	744 (844)	829
Fe	420 (407)	834 (807)	786
Cu	315	625	582
Ag	215	427	420
Au	170	337	293
Pb	88	175	208
Bi	80	159	152

Auf Grund dieses Ergebnisses kommt der Ordnungsvorgang innerhalb der Metallschicht, der dem Auskristallisieren einer unterkühlten Schmelze zu vergleichen ist, in der Weise zustande, daß die gestörten Zentren an einem benachbarten Kristallkeim dann ankristallisieren, wenn ihre thermische Energie beim Zusammenstoß zweier Zentren gleich der Schwingungsenergie der Gitterbausteine ist. Das Ankristallisieren der ursprünglich gestörten Zentren darf also als Quantenvorgang betrachtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die materielle Unterstützung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Zur Berechnung von Atomtermen.

Von Paul Gombás in Kolozsvár (Ungarn).

(Eingegangen am 19. März 1942.)

Die Berechnung von Atomtermen auf Grund der vereinfachten Formulierung der Besetzungsvorschrift¹⁾ der Quantenzustände von Atomen wird durch die Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen erweitert. Für die daraus resultierende Austauschenergie wird im Anschluß an die statistischen Betrachtungen von Dirac und Jensen eine einfache Formel hergeleitet, die eine näherungsweise Berechnung der Austauschenergie ermöglicht. Die Anwendung der Formel führt zu sehr befriedigenden Resultaten, wie dies am Beispiel der Berechnung einiger Terme der Atome Na, K, Ca und der Ionen Al^+ , Al^{2+} und Ca^+ gezeigt wird. Empirische oder halbempirische Parameter werden nirgends eingeführt.

Die Besetzungsvorschrift der Quantenzustände von Atomen wurde vom Verfasser in einer vorangehenden Arbeit¹⁾ von statistischen Grundlagen ausgehend vereinfacht abgefaßt und in dieser Formulierung zur Bestimmung der Terme der Valenzelektronen von Atomen und Ionen angewendet. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß man das Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände dadurch in Betracht zieht, daß man neben dem elektrostatischen Potential des Rumpfes χ noch ein Zusatzpotential φ_i berücksichtigt, es wirkt also auf das i -te Valenzelektron das modifizierte Potential

$$V(r_i) = \chi(r_i) + \varphi_i(r_i), \quad (1)$$

wo r_i die Entfernung des i -ten Valenzelektrons vom Kern bedeutet. Bezüglich des Zusatzpotentials φ_i und weiterer Einzelheiten verweisen wir auf I. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in I.

In I wurden bei der Berechnung der Schrödingerschen Energie²⁾, E , der Valenzelektronen die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen als unabhängig betrachtet, es wurde also die Energie, welche aus der Wechselbeziehung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen resultiert³⁾, in E vernachlässigt. Um aber wenigstens eine rohe Schätzung dieser fehlenden Energie zu erhalten, haben wir diese gemäß der älteren Auffassung⁴⁾ der

¹⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941. Im folgenden als I zitiert.

— ²⁾ Bezüglich der Energie E vgl. man Formel (13) in I. — ³⁾ Man kann diese Energie auch als eine Polarisationsenergie im erweiterten Sinne bezeichnen, wie wir dies auch in I taten. — ⁴⁾ Man vgl. z. B. M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 23, 388, 1924.

elektrostatischen Polarisationsenergie gleichgesetzt, welche dadurch entsteht, daß die Valenzelektronen den Rumpf polarisieren. Wir konnten dann im Falle eines Valenzelektrons zur Berechnung dieser Polarisationsenergie die einfache Dipolformel heranziehen und erhielten

$$E_P = -\frac{1}{2} e^2 \alpha \frac{1}{r^4}. \quad (2)$$

Diese Formel gibt aber nur für die höheren Terme eine brauchbare Näherung und versagt für tiefere Terme, was schon in I betont wurde. In dieser Form wurde das Verfahren von Kozma und Kónya zur Berechnung mehrerer Terme der Atome Na, K und zur Berechnung des Grundtermes der Ionen Al^+ und Al^{2+} angewendet¹⁾. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die nach (2) berechnete Energie für die tieferen Terme nur als ganz rohe Schätzung betrachtet werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, für die Energie, welche sich aus der Wechselbeziehung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen ergibt, eine brauchbare Formel herzuleiten. Diese Energie, welche eine Folge dessen ist, daß die Valenzelektronen und die Rumpfelektronen voneinander nicht als unabhängig betrachtet werden können, setzt sich aus zwei Teilen zusammen, erstens aus der elektrostatischen Polarisationsenergie des Rumpfes, welche aus der elektrostatischen Polarisierung des Rumpfes durch die Valenzelektronen resultiert²⁾, und zweitens aus der Austauschenergie E_A , die sich aus der Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen ergibt³⁾. Wie aus den Arbeiten von McDougall⁴⁾ und Fock und Petrashen⁵⁾ hervorgeht, ist E_A der wesentliche Teil dieser Energie, und die elektrostatische Polarisationsenergie des Rumpfes gibt nur eine sehr kleine Korrektur, kann also zunächst vernachlässigt werden. Die aus der Wechselbeziehung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Energie ist also im wesentlichen E_A gleichzusetzen, deren Berechnung unser weiteres Ziel ist.

Die exakte wellenmechanische Berechnung von E_A führt zu äußerst weitläufigen Rechnungen, so daß es zweckmäßig erscheint, ein brauchbares

¹⁾ B. Kozma u. A. Kónya, ZS. f. Phys. 118, 153, 1941. — ²⁾ Dies ist also die Polarisationsenergie im engeren Sinne des Wortes, die dadurch entsteht, daß im Rumpf ein elektrischer Dipol und Multipole induziert werden.

— ³⁾ Die Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen untereinander kann durch einen geeigneten Ansatz der Eigenfunktion der Valenzelektronen berücksichtigt werden. Man vgl. hierzu V. Fock, ZS. f. Phys. 61, 126, 1930. —

⁴⁾ J. McDougall, Proc. Roy. Soc. London (A) 133, 550, 1932. — ⁵⁾ V. Fock u. M. J. Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion 6, 368, 1934.

Näherungsverfahren anzuwenden, zu dem man durch folgende statistische Überlegungen gelangen kann. Wie von den Betrachtungen von Dirac¹⁾ ausgehend Jensen²⁾ gezeigt hat, kann man in der statistischen Theorie die gesamte Austauschenergie W_A eines elektronenreichen Atoms durch folgende Formel darstellen:

$$\left. \begin{aligned} W_A &= -\gamma \int n^{4/3} d\tau, \\ \gamma &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \varepsilon^2, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wo n die Elektronendichte des Atoms und $d\tau$ das Volumenelement bezeichnet. Wir wollen nun diese Formel auf unseren Fall, also auf ein Atom oder Ion anwenden, bei welchem wir den Rumpf³⁾ und die Valenzelektronen gesondert in Betracht ziehen.

Wir nehmen an, daß sich die Elektronendichte des Atoms oder Ions als einfache Superposition der Elektronendichte des Rumpfes ν und einer mittleren Dichte der Valenzelektronen ergibt. Diese mittlere Dichte ϱ der Valenzelektronen definieren wir als die über die räumlichen Polarkoordinaten ϑ_i und ω_i hinweggemittelte wellenmechanische Dichte der Valenzelektronen. Man erhält also mit den Bezeichnungen von I

$$\varrho = \frac{1}{4\pi} \sum R_{n1}^2, \quad (4)$$

wo die Summation über alle z Valenzelektronen auszudehnen ist und die

R_{n1} folgendermaßen normiert sind: $\int_0^\infty R_{n1}^2(r_i) r_i^2 dr_i = 1$. ϱ ist also eine

Funktion des Abstandes vom Kern, r , allein. Die Mittelung über die ϑ_i und ω_i ist, wie aus den folgenden hervorgeht, notwendig, da wir auch p -, d -, f -, ... Valenzelektronen in Betracht ziehen und in diesen Fällen die nichtgemittelte wellenmechanische Valenzelektronendichte eine Funktion der ϑ_i und ω_i wird, was jedoch bei unserer vereinfachten statistischen Berechnungsweise von E_A zu Unstimmigkeiten führen würde. Mit der Annahme der einfachen Superposition von ν und ϱ können wir mit Hilfe der Formel (3) die aus der Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Energie auf die Weise statistisch berechnen, daß wir von der Austauschenergie des Atoms oder Ions die

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930. —

²⁾ H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934; **93**, 232, 1935. — ³⁾ Für den Rumpf setzen wir wieder voraus, daß dieser abgeschlossene Elektronenschalen mit edelgasähnlicher Struktur besitzt.

Austauschenergie der Rumpfelektronen und die Austauschenergie der Valenzelektronen abziehen. Man erhält also

$$E_A = -\gamma \int [(\nu + \varrho)^{4/3} - \nu^{4/3} - \varrho^{4/3}] d\tau. \quad (5)$$

Wenn man in Betracht zieht, daß ϱ im Innern des Rumpfes gegenüber ν klein ist und in den äußeren Gebieten des Atoms oder Ions das umgekehrte gilt, so kann man den Ausdruck für E_A vereinfachen und in eine für die Rechnungen brauchbare Form bringen. Man bestimmt hierzu den Radius r_g , für den

$$\nu(r_g) = \varrho(r_g) \quad (6)$$

gilt und kann dann in dem Gebiet $r < r_g$ den Ausdruck $(\nu + \varrho)^{4/3}$ nach ϱ/ν in eine Reihe entwickeln, welche wir nach dem zweiten Glied abbrechen. Für das Gebiet $r > r_g$ kann man ganz analog eine Entwicklung nach ν/ϱ vornehmen. Wenn wir auch hier die Reihe nach dem zweiten Glied abbrechen, erhalten wir

$$E_A = -4\pi\gamma \left\{ \frac{4}{3} \int_0^{r_g} \nu^{1/3} \varrho r^2 dr - \int_0^{r_g} \varrho^{4/3} r^2 dr + \right. \\ \left. + \frac{4}{3} \int_{r_g}^{\infty} \varrho^{1/3} \nu r^2 dr - \int_{r_g}^{\infty} \nu^{4/3} r^2 dr \right\}. \quad (7)$$

In dem Gebiet $r > r_g$ ist ν sehr klein und fällt sehr rasch auf 0 ab, deswegen sind die beiden letzten Integrale in der Klammer auf der rechten Seite in (7) gegenüber den beiden ersten klein und können neben diesen vernachlässigt werden¹⁾. Man erhält also

$$E_A = -4\pi\gamma \int_0^{r_g} \left(\frac{4}{3} \nu^{1/3} - \varrho^{1/3} \right) \varrho r^2 dr. \quad (8)$$

Diese Formel enthält keine empirischen oder halbempirischen Parameter, womit das ganze Verfahren von Parametern dieser Art frei wird. Die Formel hat auch noch den Vorteil, daß man sie auch auf Atome oder Ionen mit beliebig vielen Valenzelektronen anwenden kann. Natürlich erhält man mit (8) für E_A nur einen Näherungswert, dessen Genauigkeit

¹⁾ Man hat hierbei auch noch zu berücksichtigen, daß im statistischen Atom oder Ion mit Austausch die Elektronendichte bei einem endlichen Radius abbricht, welcher von der gleichen Größenordnung ist wie r_g . (Man vgl. H. Jensen, ZS. f. Phys. 101, 141, 1936 und L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium 5, 185, 1934.) Es dürfte also den beiden letzten Integralen auf der rechten Seite in (7) nur wenig physikalische Realität zukommen.

jedoch für unsere Zwecke ausreichen dürfte. Die Berechnung von E_A aus (8) bereitet keine Schwierigkeiten, da v aus den Hartreeschen oder Hartree-Fockschen Tabellen entnommen werden kann und q bzw. $R_{n,1}$ auf Grund der in I entwickelten Methode bestimmt wird.

Zur Berechnung der Energie E_Q der Valenzelektronen in einem Quantenzustand, den wir kurz mit dem Index Q kennzeichnen, hat man folgendermaßen zu verfahren. Mit dem in I entwickelten Verfahren berechnet man E als Funktion der Variationsparameter und bestimmt das Minimum von E , das wir mit E_0 bezeichnen. Wie in I erwähnt wurde, hat man zur Berechnung von E_0 mit Hilfe des Variationsverfahrens den aus den Hartreeschen oder Hartree-Fockschen numerischen Tabellen berechneten nicht-Coulomb-schen Teil des Potentials $\sum_{i=1}^z V_i(r_i)$ mit einer analytischen Funktion zu approximieren. Man berechnet also E_0 mit Hilfe eines analytischen Näherungspotentials und begeht hierdurch einen kleinen Fehler, man hat also noch E_0 zu korrigieren. Die Korrektionsenergie, ΔE_0 , kann man einfach berechnen, indem man die Differenz $-\sum_{i=1}^z (\varepsilon V_i^{(H)} - \varepsilon V_i^{(N)})$ nach ψ_0 mittelt¹⁾, wo $-\varepsilon V_i^{(H)}$ die aus den Hartreeschen oder Hartree-Fockschen Tabellen berechnete, und $-\varepsilon V_i^{(N)}$ die entsprechende durch eine analytische Näherungsfunktion dargestellte potentielle Energie der Valenzelektronen im modifizierten Potential bezeichnet, ψ_0 ist die mit dem in I entwickelten Variationsverfahren festgestellte Eigenfunktion der Valenzelektronen, welche dem Energieminimum E_0 entspricht. Es wird also

$$\Delta E_0 = -\varepsilon \int \psi_0^* \sum_{i=1}^z (V_i^{(H)} - V_i^{(N)}) \psi_0 d\tau. \quad (9)$$

Die Energie ΔE_0 ist also um so kleiner, je besser $V_i^{(H)}$ durch $V_i^{(N)}$ ($i = 1, 2, \dots, z$) angenähert wird. Bei einer hinreichend genauen Approximation²⁾ von $V_i^{(H)}$ wird durch die Energie

$$E_M = E_0 + \Delta E_0 \quad (10)$$

das Minimum von E in dem aus den Hartreeschen oder Hartree-Fock-schen Tabellen bestimmten modifizierten Potential sehr gut approximiert. In den früheren Arbeiten wurde ΔE_0 vernachlässigt, wir wollen aber diese

¹⁾ Das Coulombsche Potential des Rumpfes fällt bei der Differenzbildung weg. — ²⁾ Bezüglich der erforderlichen Genauigkeit der Approximation vgl. man z. B. die zitierte Arbeit von Kozma u. Kónya.

Energie hier, wo wir eine größere Genauigkeit anstreben, berücksichtigen. E_Q erhält man als Summe von E_M und E_A , es ist also

$$E_Q = E_M + E_A. \quad (11)$$

E_Q wurde für den Quantenzustand $3S, 4S$ des Na-Atoms, $4S, 4P, 3D$ des K-Atoms und für den Grundzustand des Ca-Atoms und der Al^+ -, Al^{2+} - und Ca^+ -Ionen berechnet. Für die Quantenzustände des Na, K, Al^+ und Al^{2+} wurde E_0 der zitierten Arbeit von Kozma und Kónya entnommen, im Falle des Ca und Ca^+ haben wir für E_0 den in einer früheren Arbeit¹⁾ des Verfassers bestimmten Wert benutzt. Die zur Berechnung von ΔE_0 notwendigen Potentiale $V_i^{(H)}$ und $V_i^{(N)}$ sind entweder in diesen beiden Arbeiten angegeben oder es sind dort die Stellen zitiert, wo diese vorzufinden sind²⁾. Die Resultate³⁾ stehen in e-Volt-Einheiten in der Tabelle 1, wo zum Vergleich auch die empirischen Werte⁴⁾ der Energie der Quantenzustände angeführt sind. In der vorletzten Spalte der Tabelle sind die Abweichungen der theoretischen E_Q -Werte von den entsprechenden empirischen angegeben. Außerdem ist in der Tabelle auch r_e in a_H -Einheiten angeführt.

Für ein Atom oder Ion mit zwei Valenzelektronen, z. B. für Ca, erhält man die Energie des Singulett S -Grundterms, wenn man von der Energie E_Q des Grundzustandes des Ca-Atoms dieselbe Energie des Ca^+ -Ions abzieht. Es ergibt sich also für die Energie des Singulett S -Grundterms des Ca-Atoms

$$(E_Q)_{Ca} - (E_Q)_{Ca^+} = -5,94 \text{ e-Volt},$$

während der empirische Wert⁵⁾ $-6,09$ e-Volt beträgt.

Ebenso erhält man für die Energie des Singulett S -Grundterms des Al^+ -Ions, das ebenfalls zwei Valenzelektronen besitzt, den Wert

$$(E_Q)_{Al^+} - (E_Q)_{Al^{2+}} = -18,47 \text{ e-Volt},$$

den man mit dem entsprechenden empirischen Wert⁵⁾ von $-18,79$ e-Volt vergleichen kann. Diese beiden Resultate sind nur um 2,5% bzw. 1,4% kleiner als die entsprechenden empirischen.

¹⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. 116, 184, 1940. Die Bezeichnungen in dieser Arbeit sind von denen der vorliegenden Arbeit etwas verschieden. Bezüglich der zitierten Arbeit vgl. man auch das in I auf S. 179 und 180 Gesagte. —

²⁾ In den beiden genannten Arbeiten sind auch die Variationsparameter für das Minimum von E angegeben. — ³⁾ Für den $3D$ -Zustand des K ist ΔE_0 verschwindend klein. — ⁴⁾ Diese sind dem Erg.-Bd. III, 2 der Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Für die Dublett-Terme sind die Mittelwerte der beiden Dublett-Komponenten angegeben. — ⁵⁾ Landolt-Börnstein, l. c.

Tabelle 1. Vergleich der berechneten Energie einiger Quantenzustände der Atome Na, K, Ca und der Ionen Al^+ , Al^{2+} , Ca^+ mit der Erfahrung.

		Theorie					Em- pirische E_Q -Werte	%	r_g
		E_0	ΔE_0	E_M	E_A	E_Q			
Na	3S	-4,607	+ 0,013	-4,594	-0,324	-4,918	-5,140	4,3	2,28
	4S	-1,822	+ 0,003	-1,819	-0,106	-1,925	-1,948	1,2	2,68
K	4S	-3,696	+ 0,135	-3,561	-0,650	-4,211	-4,341	3,0	3,50
	4P	-2,566	+ 0,032	-2,534	-0,223	-2,757	-2,727	1,1	3,80
	3D	-1,518	—	-1,518	-0,075	-1,593	-1,670	4,6	4,13
Ca	Grund- zustand	-16,97	+ 0,14	-16,83	-1,52	-18,35	-17,91	2,5	2,52
Al^+	Grund- zustand	-45,23	+ 0,02	-45,21	-2,09	-47,30	-47,04	0,6	1,46
Al^{2+}	3S	-27,26	+ 0,02	-27,24	-1,59	-28,83	-28,31	1,8	1,56
Ca^+	4S	-11,19	+ 0,10	-11,09	-1,32	-12,41	-11,82	5,0	2,67

Die auf theoretischem Wege gewonnenen Resultate stimmen also in Anbetracht der sehr vereinfachten Annahmen, welche diesen zugrunde liegen, mit den empirischen sehr gut überein. Einige weitere Berechnungen der Energien von Quantenzuständen, in erster Linie für schwere Atome und Ionen, für welche das Verfahren besonders geeignet ist, sind im Gange und zum Teil abgeschlossen; diese führten ebenfalls zu einer sehr guten Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man kann also erwarten, daß man das Verfahren auch zur Berechnung einiger Molekülterme einfacher Moleküle mit Erfolg anwenden kann. Außerdem dürfte die vereinfachte Formulierung der Besetzungsvorschrift von Quantenzuständen in einer entsprechend abgeänderten Form auch für Atomkerne von Bedeutung sein.

Die numerischen Rechnungen wurden von den Herren A. Kónya und B. Kozma durchgeführt, wofür ich ihnen meinen Dank ausspreche.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für theoretische Physik der Universität,
Februar 1942.

Zur Ausmessung atomarer Strahlungsfelder in Kristallen.

Von K.-H. Hellwege in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1942.)

Unter der Voraussetzung, daß die den Elektronensprüngen korrespondenzmäßig entsprechenden atomaren Strahlungsquellen (elektrische oder magnetische Dipole, Quadropole) in festen Richtungen zum Kristallgitter ausgerichtet sind, kann man versuchen, den Charakter sowie die Orientierung der Strahlungsquellen aus der Polarisierung der absorbierten bzw. emittierten Strahlung zu bestimmen. Das ist nur möglich, wenn zwei von der Kristallsymmetrie abhängige Bedingungen erfüllt sind. Diese lassen sich weder in Kristallen niedrigster (trikliner) noch höchster (kubischer) Symmetrie gleichzeitig erfüllen, sondern nur in Kristallen der dazwischenliegenden Systeme in ausgezeichneten Richtungen. In allen anderen Fällen werden in einer Ebene oder räumlich drehbare Strahlungsquellen vorgetäuscht. Es existiert ferner die Möglichkeit einer Verwechslung zwischen magnetischer Dipol- und Quadropolstrahlung. Die Ergebnisse der Diskussion werden für die einzelnen Kristallsysteme zusammengestellt. Sie sind mit den bisherigen Messungen in guter Übereinstimmung.

1. Ausgerichtete Strahlungsquellen in Kristallen.

Wird ein Atom oder Ion in einen Kristall eingebaut, so spalten die Spektrallinien des freien Atoms in Liniengruppen von mehreren Komponenten auf. Das liegt nach Bethe¹⁾ daran, daß durch eine Art von Stark-Effekt in dem am Ort des Atoms vorhandenen elektrischen Kristallfeld die Entartung der Elektronenterme ganz oder zum Teil aufgehoben wird. Die einzelnen Komponenten, in die ein Term dabei aufspaltet, unterscheiden sich, solange diese Kristallfeldaufspaltung klein gegen die normale Multiplettaufspaltung ist, nur durch eine verschiedene Orientierung der Elektronenhülle zum elektrischen Kristallfeld²⁾. Die Orientierung ist also bestimmt durch die Struktur des Kristallgitters. Die Eigenfunktionen ψ_i haben Richtungseigenschaften, die die Symmetrie des Kristallgitters widerspiegeln. Damit haben aber auch die Übergangsmomente M^{ik} solche Richtungseigenschaften, d. h. ihre Komponenten nach den Koordinaten q

$$M_q^{ik} = \int q \psi_i \psi_k^* d\tau$$

hängen stark von den Koordinaten q ab.

Diese Tatsache ist für die Deutung der Spektren von großer Wichtigkeit. Denn in der Formulierung der klassischen Elektrodynamik bedeutet sie

¹⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) 3, 133, 1929. — ²⁾ Allerdings ist eine anschauliche Beschreibung dieser Orientierung durch eine Art magnetischer Quantenzahl nicht möglich.

nichts anderes, als daß die den Übergängen zwischen zwei Termen korrespondenzmäßig entsprechenden Strahlungsquellen (elektrische oder magnetische Dipole, Quadrupole) in bestimmten festen Richtungen zum Kristallgitter ausgerichtet sind. Im Gegensatz zu Gasen, bei denen eine solche Ausrichtung nicht existiert, sondern erst künstlich durch ein Magnetfeld erzwungen werden muß (Zeeman-Effekt), ergibt sich so die Möglichkeit, unter bestimmten Voraussetzungen die Strahlungsfelder direkt auszumessen und damit auf den Strahlungscharakter der Übergänge zu schließen.

2. Bisherige Messungen.

Derartige Messungen sind bisher von Deutschbein¹⁾, Hellwege²⁾ und Schmillen³⁾ an festen Salzen der Seltenen Erden durchgeführt worden. Die Kristalle wurden dabei nach den optischen Achsen orientiert, im allgemeinen Fall also nach dem von spitzer Bisektrix, stumpfer Bisektrix und optischer Normale aufgespannten rechtwinkligen Koordinatensystem der Indikatrix. Es wurden demnach Kristallplatten parallel zu jeweils einer der genannten Achsen durchstrahlt⁴⁾, wobei dann der elektrische Lichtvektor parallel zu einer der beiden anderen orientiert war. Beobachtet wurde bisher rein qualitativ die Polarisierung der Strahlung, d. h. es wurde nachgesehen, bei welcher Orientierung von Strahlrichtung und elektrischem bzw. magnetischem Vektor eine Spektrallinie im Spektrum auftritt oder nicht. Als Charakteristikum für elektrische bzw. magnetische Dipolstrahlung wird dabei die Tatsache benutzt, daß ein Dipol parallel zu seiner Achse gar nicht, senkrecht dazu aber mit maximaler Intensität strahlt und daß dann der elektrische bzw. magnetische Vektor parallel zur Achse steht. So konnte, unter Beschränkung auf die beschriebenen Richtungen und Orientierungen, das Strahlungsfeld ausgemessen werden⁵⁾.

Die bisherigen Messungen haben folgende Fälle ergeben:

a) Strahlungsfelder, die auf Grund ihrer Polarisierung von (elektrischen oder magnetischen) Dipolen herrühren, die in einer festen Kristallrichtung orientiert sind.

b) Strahlungsfelder höherer Symmetrie. Ihre Polarisierung ist dieselbe wie die eines in einer Ebene drehbaren Dipols.

¹⁾ O. Deutschbein, Ann. d. Phys. (5) **36**, 183, 1939. — ²⁾ K.-H. Hellwege, ZS. f. Phys. **117**, 198, 1941. — ³⁾ A. Schmillen, Ann. d. Phys. (5) **39**, 502, 1941. — ⁴⁾ Dieselben Ergebnisse sind bei fluoreszierenden Kristallen natürlich auch in Emission zu erhalten. — ⁵⁾ Diese Beschränkung der Strahl- und Schwingungsrichtungen auf die Indikatrixachsen wird im allgemeinen aus Gründen der experimentellen Einfachheit nötig sein. Deshalb wird dieser Fall in der ganzen Arbeit als gegeben vorausgesetzt.

c) Strahlungsfelder, die in *jeder* Orientierung von \mathcal{S} , \mathcal{E} und \mathcal{H} eine von Null verschiedene Intensität haben, also etwa einem in jede beliebige Lage drehbaren Dipol zugeordnet werden können.

In den beiden letzten Fällen ist die Intensitätsverteilung allerdings nicht immer die von völlig frei drehbaren Dipolen ausgestrahlte, man müßte also zwar alle Richtungen als erlaubt, einzelne unter Umständen aber doch als bevorzugt ansehen¹⁾.

Im Fall c) ist die Deutung als Dipolstrahlung allein auf Grund der Polarisationsverhältnisse nicht möglich. Zur Entscheidung müssen hier weitere Argumente herangezogen werden (vgl. Abschnitt 6). Häufig läßt sich folgende Tatsache zu Hilfe nehmen: Der Strahlungscharakter einer Linie hängt von den Quantenzahlen L , S und J im Anfangs- und Endzustand ab. Er ist demnach für alle Linien einer durch Aufspaltung im Kristallfeld erzeugten Liniengruppe derselbe. Daher genügt es, wenn sich für eine einzige Komponente die Entscheidung eindeutig führen läßt.

3. Bedingungen für den eindeutigen Nachweis von Dipolstrahlung.

Das Auftreten der unter b) und c) genannten, nach der Geometrie ihrer Strahlungsfelder als „drehbar“ bezeichneten Dipole ist überraschend. Man könnte diese „Drehbarkeit“ als wirkliche Unbestimmtheit der Dipolorientierung deuten. Dann sollte man aber erwarten, daß „drehbare“ Dipole nur auftreten, wenn die Richtungsentartung der am Übergang beteiligten Terme durch das Kristallfeld noch nicht völlig aufgehoben ist. Dies ist bei S -Termen immer, sonst in Kristallen genügend hoher Symmetrie der Fall. Nach Aussage des Experiments trifft aber diese Vermutung nicht zu. So ist z. B. im Europiumsulfat die Richtungsentartung sicher völlig aufgehoben, da nur noch ein quadratischer Zeeman-Effekt existiert. Trotzdem werden „drehbare“ Dipole beobachtet, und zwar sowohl in einer Ebene als auch räumlich „drehbar“²⁾.

Es bleibt also nur der Schluß übrig, daß die „Drehbarkeit“ der Dipole in vielen Fällen nur eine scheinbare ist und durch den Polarisationsversuch vorgetäuscht wird. In dieser Arbeit wird demnach die Frage untersucht, wie weit und auf welche Weise das möglich ist.

Sicher kann das vom Kristall in einer bestimmten Spektrallinie absorbierte Licht nur dann durch Polarisationsversuche als Dipolstrahlung erkannt werden, wenn alle diese Linie absorbierenden Dipole untereinander

¹⁾ K.-H. Hellwege, a. a. O.; A. Schmillen, a. a. O. — ²⁾ A. Schmillen, a. a. O.

parallel sind¹⁾. Das ist aber keineswegs mehr immer der Fall, wenn die Kristallstruktur Symmetrieelemente enthält. So wird z. B. ein schief zu einer Symmetrieebene liegender Dipol durch Spiegelung an dieser Ebene in einen gleichwertigen übergehen, der zwar mit ihm in einer Ebene liegt, aber nicht mehr parallel zu ihm orientiert ist (Fig. 1). Das Strahlungsfeld

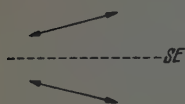


Fig. 1.
Durch eine Symmetrieebene erzeugtes komplanares Dipolpaar.

wird sich auf Grund seiner Polarisierung also als das eines in einer Ebene drehbaren Dipols ergeben, der im Fall der Fig. 1 die Richtung parallel zur Symmetrieebene gegenüber der dazu senkrechten Lage bevorzugt. Ebenso wird ein schief zu einer 4- oder 6-zähligen Achse liegender Dipol räumlich 4- oder 6-fach schief auftreten und so im Polarisationsversuch einen räumlich drehbaren Dipol vortäuschen. Bei schief zu solchen Symmetrieelementen liegenden Dipolen versagen also Polarisationsmessungen zum Nachweis der Dipolstruktur und zur Ausmessung der Dipolorientierung.

Die geeigneten Objekte für die Polarisationsmethode wären demnach Kristalle, die keine Symmetrieelemente oder höchstens ein Symmetriezentrum haben²⁾, d. h. die des triklinen Systems. Denn in diesen sind gleichartige Dipole sicher untereinander parallel, gleichgültig in welcher Richtung zum Kristallgitter sie orientiert sind. Nun analysiert aber leider der Polarisationsversuch das Strahlungsfeld nicht nach den ausgezeichneten Richtungen der Kristallstruktur, sondern nach denen der Indikatrix. Und gerade bei triklinen Kristallen besteht überhaupt keine Richtungsbeziehung zwischen beiden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Dipole zufällig eine für den Polarisationsversuch günstige Lage zur Indikatrix haben, ist sehr gering. Man wird praktisch immer für alle Strahl- und Schwingungsrichtungen eine von Null verschiedene Intensität messen, d. h. einen räumlich drehbaren Dipol vorgetäuscht erhalten.

Der einfache Polarisationsversuch gibt also nur dann das Strahlungsfeld eines fest orientierten Dipols, wenn folgende zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

1. Alle gleichartigen Dipole sind untereinander parallel in einer ausgezeichneten Kristallrichtung orientiert.
2. Diese ausgezeichnete Kristallrichtung stimmt überein mit einer Achse der Indikatrix.

¹⁾ Es kommt immer nur auf die Richtung, nicht auf die Punktlage der Dipole an! — ²⁾ Wegen der Gleichwertigkeit von Richtung und Gegenrichtung beim Dipol ist ein Symmetriezentrum erlaubt.

Die zweite Bedingung führt auf das klassische und längst gelöste Problem, das bei der Anwendung optischer Methoden auf Kristalle überhaupt auftritt, nämlich auf die Frage, wann kristallographische Achsen mit Achsen der Indikatrix zusammenfallen. Die erste Bedingung tritt hier als Verschärfung hinzu. Alle diese beiden Bedingungen nicht erfüllenden Dipole sind als solche nicht erkennbar, sie täuschen „drehbare Dipole“ vor. Die im einzelnen möglichen Fälle werden im folgenden Paragraphen übersichtsmäßig zusammengestellt.

4. Diskussion der Symmetrieklassen.

Einfache Symmetriebetrachtungen ergeben, daß sich die verschiedenen Symmetrieklassen eines Kristallsystems gleich verhalten. Es genügt also, die Kristallsysteme zu behandeln, wobei die wirteligen noch wieder in eine Gruppe zusammengefaßt werden können.

I. Triklines System. Als Symmetrieelement tritt höchstens ein Symmetriezentrum auf. Jede Richtung ist eine ausgezeichnete Richtung. Daraus folgt, daß gleichartige Dipole immer untereinander parallel sind. Da ihre Richtung im allgemeinen nicht in eine Hauptschnittebene oder Hauptachse der Indikatrix fällt, wird ein räumlich drehbarer Dipol vorgetäuscht. Hat die Dipolachse jedoch zufällig eine der genannten speziellen Lagen, so wird ein in der Hauptschnittebene drehbarer Dipol vorgetäuscht bzw. der Dipol wird eindeutig als achsenparallel gemessen.

II. Monoklines System. Als Symmetrieelemente treten Digyren und Symmetrieebenen auf. Die b -Achse fällt mit einer Indikatrixachse zusammen. Daraus ergeben sich folgende Lagebestimmungen:

a) Ist ein Dipol parallel zur b -Achse, so sind alle gleichartigen auch parallel dazu.

b) Liegt ein Dipol in einer auf b senkrechten Ebene, so sind alle gleichartigen parallel zu ihm. Ihre Richtung fällt im allgemeinen nicht mit einer Indikatrixachse zusammen.

c) Liegt ein Dipol beliebig schief zu b , so liegen gleichartige schief zu ihm in einer b enthaltenden Ebene. Diese Ebene fällt im allgemeinen nicht mit einer Hauptschnittebene zusammen.

Für die Beobachtbarkeit ergibt sich daraus:

a') Die Dipolschar parallel b ist eindeutig als solche meßbar.

b') Eine Dipolschar senkrecht zu b ist nur dann eindeutig als solche meßbar, wenn sie zufällig parallel zu einer Indikatrixachse liegt. Im allgemeinen wird ein in der zu b senkrechten Ebene drehbarer Dipol vorgetäuscht.

c') Fällt die Ebene der Dipole zufällig in eine Hauptschnittebene durch b , so wird ein hierin drehbarer Dipol vorgetäuscht, im allgemeinen jedoch ein räumlich drehbarer.

III. *Rhombisches System.* Es treten zueinander senkrechte Digyren und Symmetrieebenen auf. Die kristallographischen Achsen fallen mit den Hauptachsen der Indikatrix zusammen. Daraus ergeben sich folgende Lagebestimmungen:

a) Ist ein Dipol parallel zu einer der drei Achsen, so sind alle gleichartigen auch dazu parallel.

b) Liegt ein Dipol irgendwie sonst in einer Hauptschnittebene, so liegen gleichartige schief zu ihm in derselben Ebene.

c) Liegt ein Dipol schief zu den drei Achsen, so liegen gleichartige räumlich schief zu ihm und den drei Achsen.

Für die Beobachtbarkeit folgt also:

a') Ein zu einer Achse paralleler Dipol ist als solcher eindeutig meßbar.

b') Ein in einer Hauptschnittebene liegender Dipol täuscht einen darin drehbaren Dipol vor.

c') Ein Dipol in allgemeinsten Lage täuscht einen räumlich drehbaren Dipol vor.

IV. *Würfelige Systeme.* Die c -Achse ist 3-, 4- oder 6zählige Deckachse und fällt mit der optischen Achse zusammen. Daraus ergeben sich die Lagebestimmungen:

a) Liegt ein Dipol parallel zur c -Achse, so sind alle gleichartigen auch dazu parallel.

b) Liegt ein Dipol in einer zu c senkrechten Ebene, so liegen gleichartige schief zu ihm in derselben Ebene.

c) Liegt ein Dipol beliebig schief zur c -Achse, so liegen gleichartige räumlich schief zu ihm und der Achse.

Demnach gilt für die Beobachtbarkeit:

a') Der Dipol parallel zur optischen Achse ist eindeutig als solcher meßbar.

b') Ein Dipol in der zur optischen Achse senkrechten Ebene täuscht einen in dieser Ebene drehbaren Dipol vor.

c') Durch einen schief zur Achse liegenden Dipol wird ein räumlich drehbarer Dipol vorgetäuscht.

V. *Kubisches System.* Zu jedem in einer beliebigen Richtung orientierten Dipol gibt es wegen der hohen Symmetrie gleichartige räumlich schief zu ihm liegende Dipole. Das bedeutet für die Beobachtbarkeit, daß immer ein räumlich drehbarer Dipol vorgetäuscht wird.

Ganz ungeeignete Objekte sind also kubische und im allgemeinen auch triklin Kristalle. Die triklinen erfüllen wohl die erste, aber im allgemeinen nicht die zweite der auf S. 328 angeführten Grundbedingungen; bei den kubischen ist es umgekehrt. Beide Bedingungen gleichzeitig lassen sich nur zwischen diesen beiden Grenzfällen erfüllen, und zwar in monoklinen Kristallen wegen Bedingung 2 im allgemeinen nur parallel zu einer Achse (b -Achse), in rhombischen parallel zu allen drei Achsen, in den wirteligen Systemen aber wegen Bedingung 1 bereits wieder nur parallel zu einer einzigen, der optischen, Achse.

5. Quadrupolstrahlung.

Da das Strahlungsfeld eines linearen Quadrupols ebenso wie das eines Dipols axialsymmetrisch ist, kommt es auch hier nur auf die Orientierung der Quadrupolachse an. Die in Abschnitt 4 entwickelten Lagebestimmungen gelten also auch für Quadrupole. Da auch die Polarisation der Strahlung dieselbe ist wie bei elektrischer Dipolstrahlung, bleibt im wesentlichen auch das über die Beobachtbarkeit Gesagte erhalten. Nur die Richtungsabhängigkeit der Strahlungsintensität ist geändert. Sie ist durch die Beziehung $J = J_0 \cdot \sin^2 2\alpha$ gegeben (Fig. 2). Die Strahlung verschwindet also nicht nur parallel, sondern auch senkrecht zur Quadrupolachse, und die maximale Strahlung erfolgt unter 45° .

Eine Schar zu einer Achse der Indikatrix paralleler Quadrupole ist also eindeutig daran kenntlich, daß Strahlung nur schief zu den Indiktrixachsen erfolgt¹⁾.

Eine Schar miteinander komplanarer Quadrupole ist dagegen an ihrer Strahlung nicht ohne weiteres als solche kenntlich, wie man an Hand von Fig. 3 leicht verifiziert. Einstrahlung in den Richtungen I und II sowie allen Zwischenrichtungen gibt Absorption nur, wenn der elektrische Vektor \mathcal{E} eine Komponente in der Zeichenebene hat. Bei Einstrahlung senkrecht

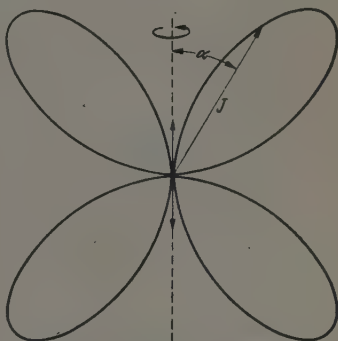


Fig. 2. Schnitt durch die Strahlungscharakteristik eines linearen Quadrupols.

¹⁾ In Übereinstimmung damit, daß die Linie $\Delta m = 0$ im Zeeman-Effekt von Quadrupollinien auch nur schief zum ausrichtenden Magnetfeld beobachtbar ist. Vgl. A. Rubinowicz u. J. Blaton, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 11, 176, 1932.

zur Zeichenebene erfolgt keine Absorption. Die Polarisation ist also dieselbe wie bei einem senkrecht zur Zeichenebene stehenden magnetischen Dipol. Ein in einer Indikatritzachse stehender magnetischer Dipol ist also von einer Schar dazu senkrechter und zueinander schiefer Quadrupole durch unsern

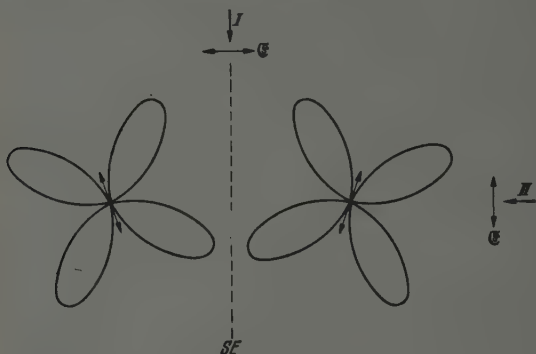


Fig. 3. Durch eine Symmetrieebene erzeugtes komplanares Quadrupolpaar.

einfachen Polarisationsversuch nicht unterscheidbar. Hier müssen weitere Argumente herangezogen werden. Ebenso ist natürlich eine Schar räumlich schief zueinander stehender Quadrupole im allgemeinen von einer Schar räumlich schiefer elektrischer oder magnetischer Dipole nicht unterscheidbar.

6. Vergleich mit dem Experiment.

Fast alle Messungen sind an wirteligen Kristallen durchgeführt worden. Und zwar hat Deutschbein¹⁾ Eu-Äthylsulfat und Eu-Bromat (beides hexagonal) und Hellwege²⁾ die ebenfalls hexagonalen Doppelnitrate von Zn mit Pr oder Nd untersucht. Bei dem Nd-Salz ist die hier angegebene Deutung als elektrische Dipolstrahlung eindeutig bis auf die eine Linie der Gruppe F ($\nu = 19591 \text{ cm}^{-1}$), deren Strahlungsfeld „kugelsymmetrisch“ ist und also keinen eindeutigen Schluß zuläßt. (Bei den übrigen Gruppen dieses Salzes wird die am Ende von Abschnitt 2 angeführte Schlußweise benutzt.) Auch bei dem PrZn-Nitrat ergeben sich bei den Linien der Gruppe ${}^3H_4 - {}^1J_6$ ($\nu = 16776,7$ bzw. $16826,7 \text{ cm}^{-1}$) nur „kugelsymmetrische“ Strahlungsfelder, so daß auch hier der Schluß auf elektrische Dipolstrahlung nicht zulässig ist.

Bei den Eu-Salzen ist in allen angeführten Fällen die Deutung eindeutig entweder als elektrische oder magnetische Dipolstrahlung durchführbar,

¹⁾ O. Deutschbein, a. a. O. — ²⁾ K.-H. Hellwege, a. a. O.

allerdings wieder nur bei gleichzeitiger Beachtung aller Linien einer Gruppe. Nur dadurch wird auch die Verwechslung von magnetischer Dipol- mit Quadrupolstrahlung vermieden.

Wie für Kristalle eines wirteligen Systems zu erwarten, ergeben sich sowohl im elektrischen wie im magnetischen Fall a) parallel zur Achse liegende, b) in der dazu senkrechten Ebene drehbar vorgetäuschte und c) räumlich drehbar vorgetäuschte Dipole.

An optisch zweiachsigen Kristallen existiert bisher nur eine Messung, die von Schmillen¹⁾ am monoklinen Eu-Sulfat. Nach Abschnitt 4 soll es, abgesehen von Zufälligkeiten, nur in einer Achsenrichtung einen eindeutig meßbaren Dipol geben. Das ist auch der Fall, und zwar parallel zur stumpfen Bisektrix, die demnach wahrscheinlich mit der *b*-Achse zusammenfällt. Der von der Theorie als möglich erkannte Fall eines in der zu *b* senkrechten Ebene drehbar erscheinenden Dipols ist unter den gemessenen 8 Linien nicht realisiert. Dagegen lassen sich drei Linien durch Dipole deuten, die jeweils in einer der beiden durch *b* gehenden Hauptschnittebenen drehbar erscheinen. Das ist nach der Theorie nur im Fall ganz spezieller Lagen möglich. Nach den von Schmillen angegebenen Strahlungsintensitäten scheint die Ebene der Dipole in beiden Fällen tatsächlich auch nur annäherungsweise mit den Hauptschnittebenen zusammenzufallen. Die restlichen 4 Linien sind von Schmillen räumlich drehbaren Dipolen zugeordnet worden. Nach der Theorie ist das erlaubt. Allerdings muß man beachten, daß die zugrunde liegenden Dipolscharen nach Abschnitt 4, IIc) nicht wie in höher symmetrischen Systemen räumlich schief zueinander stehen, sondern in einer durch *b* gehenden Ebene liegen, die nur hier nicht in eine der Hauptschnittebenen fällt und also immer unter schrägen Winkeln beobachtet wird. Man wird daher erwarten, daß zwar in allen Richtungen eine von Null verschiedene, aber keineswegs immer dieselbe Intensität beobachtet wird. Das tritt in den Schmillenschen Messungen auch klar zutage: die Intensitäten variieren in den verschiedenen Richtungen um den Faktor 2.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die bisherigen Messungen sehr gut mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmen. Doch sind weitere Messungen mit genauer Angabe der Intensitätsverteilung erforderlich, vor allem an monoklinen Kristallen, da diese die vielseitigsten Erscheinungen erwarten lassen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, April 1942.

¹⁾ A. Schmillen, a. a. O.

Untersuchung über das „19-Minuten“-Isotop von Molybdän und das daraus entstehende Isotop von Element 43.

Von W. Maurer und W. Ramm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1942.)

Die Angabe von Sagane, Kojima, Mijamoto, Ikawa¹⁾, daß die frühere 24-Minuten-Aktivität des Molybdän durch Überlagerung einer kürzeren Molybdän-Aktivität mit einer aus ihr nachgebildeten Aktivität von Element 43 zu deuten ist, wurde bestätigt. Im Gegensatz zu diesen Autoren wurden aber andere Halbwertszeiten gefunden und zwar $14,6 \pm 0,3$ Minuten für die Molybdän-Muttersubstanz und $14,0 \pm 0,3$ Minuten für das Element 43. Beide Halbwertszeiten wurden direkt gemessen und es wurde gezeigt, daß sich die Molybdän-Anstiegskurve bei Annahme dieser Halbwertszeiten quantitativ erklären läßt. β - und γ -Absorptionsmessungen liefern für das Element 43 eine β -Grenze von etwa 1,3 MeV und eine γ -Strahlung von etwa 300 kV, für das Molybdän wahrscheinlich mindestens 2 β -Grenzen mit den angenäherten Energiewerten 2,2 und 1,0 MeV und eine γ -Strahlung von 0,9 und eventuell 0,3 MeV.

1. Einleitung.

Bis Ende 1939 waren bei Molybdän 3 Aktivitäten bekannt. Die besten Werte für ihre Halbwertszeit waren: 17 Minuten, 24 Minuten und 67 Stunden. Das 17-Minuten-Molybdän ist ein Positronenstrahler, die 24-Minuten- und 67-Stunden-Molybdänisotope sind Elektronenstrahler. Die 17-Minuten-Aktivität tritt nach Bothe und Gentner²⁾ bei Bestrahlung des Molybdäns mit harten γ -Strahlen ($\text{Li} + p$) und nach Heyn u. a.³⁾ auch bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen ($\text{Li} + d$) auf; sie ist einem (γ, n) - bzw. $(n, 2n)$ -Prozeß zuzuordnen. Als Massenzahl kommt nach Tabelle 1 91 oder 93 in Betracht. Ein Folgeprodukt des 17-Minuten-Molybdäns ist nicht bekannt. Das 24-Minuten-Molybdän wurde öfter und zuletzt von Sagane, Kojima, Mijamoto, Ikawa¹⁾ untersucht, es entsteht durch Bestrahlung von Molybdän mit langsamen Neutronen. Als Elektronenstrahler ist es der Masse 101 zugeordnet worden (s. Tabelle 1). Mit dem dritten Molybdänisotop von 67 Stunden Halbwertszeit haben sich Seaborg und Segrè⁴⁾ näher beschäftigt. Es wird durch Bestrahlung von Molybdän mit schnellen und langsamen Neutronen erhalten und ist deshalb der Masse 99 zugeordnet

¹⁾ R. Sagane, S. Kojima, G. Mijamoto, M. Ikawa, Phys. Rev. **57**, 750, 1940; **54**, 543, 1938. — ²⁾ W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **112**, 45, 1939; **106**, 236, 1937. — ³⁾ F. A. Heyn, Nature **139**, 842, 1937. — ⁴⁾ G. T. Seaborg u. E. Segrè, Phys. Rev. **55**, 808, 1939.

wert. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wurde bereits auszugsweise¹⁾ berichtet. Hier soll die ausführliche Beschreibung gegeben werden.

2. Neutronenquelle.

Als Neutronenquelle diente die Hochspannungsanlage des hiesigen Instituts. Zu den meisten Versuchen wurden die verlangsamteten Neutronen des Prozesses $\text{Be} + d$ verwandt. Ihre maximale Energie beträgt unverlangsamt etwa 5,3 Me-Volt. Sie können keine ($n, 2n$)-Prozesse hervorrufen. In einigen Fällen wurden die sehr energiereichen Neutronen (15,4 Me-Volt) von $\text{Li} + d$ benutzt.

Zur Messung der Radioaktivität dienten 100 bzw. 20 μ Al-Zählrohre in Verbindung mit hochauflösenden Registriervorrichtungen.

3. Die Halbwertszeit des Molybdäns und des daraus nachgebildeten Elements 43.

a) *Mo-Anstiegskurve.* Zunächst wurde versucht, die von Sagane und Mitarbeitern veröffentlichte Anstiegskurve (s. Fig. 5c) zu reproduzieren. Wir haben einmal reine dünne Mo-Bleche kurzzeitig mit thermischen Neutronen ($\text{Be} + d$) bestrahlt und den Abfall der erzeugten künstlichen Aktivität gemessen; außerdem haben wir chemisch abgetrennte Mo-Präparate hergestellt. Zu diesem Zweck wurde Ammoniummolybdat bestrahlt, danach in 1 bis 2% Essigsäure gelöst und das Molybdän mit Oxinacetat als Oxinmolybdat gefällt. Dieser Niederschlag wurde nach kurzem Trocknen ausgemessen. Durch schnelles chemisches Arbeiten kann man es leicht erreichen, daß mit der Messung bereits 5 Minuten nach der Oxinfällung begonnen werden kann. Bei den bestrahlten Mo-Blechen lag nur 1 Minute zwischen Ende der Bestrahlung und Anfang der Messung. Die gemessenen Abfallskurven enthält Fig. 5a. und 5b. Ein Vergleich mit Fig. 5c zeigt, daß unsere Ergebnisse mit denen von Sagane und Mitarbeitern identisch sind. Auch wir erhielten typische Anstiegskurven. Der anfänglich sehr langsame Abfall rührt daher, daß sich das Element 43 aus dem zerfallenden Mo zuerst relativ stark nachbildet. Nach Ablauf der ersten halben Stunde nähern sich die Kurven asymptotisch einer logarithmischen Geraden, welche einem Abfall mit 18 Minuten Halbwertszeit entspricht. In der üblichen Weise ordneten Sagane und Mitarbeiter diese Halbwertszeit der Mo-Muttersubstanz zu. Aus der Differenz der asymptotischen 18-Minuten-Geraden und der gemessenen Anstiegskurve schlossen sie auf die Halbwerts-

¹⁾ W. Maurer u. W. Ramm, Naturwiss. 29, 368, 1941.

zeit des nachgebildeten Elements 43 und erhielten dafür 9 Minuten (s. Fig. 5c). Bei gleichem Vorgehen sind unsere Resultate dieselben (s. Fig. 5a und 5b).

b) Halbwertszeit des nachgebildeten Elements 43. Das aus der Anstiegs-
kurve erschlossene nachgebildete Element 43 hatten Sagane und Mit-

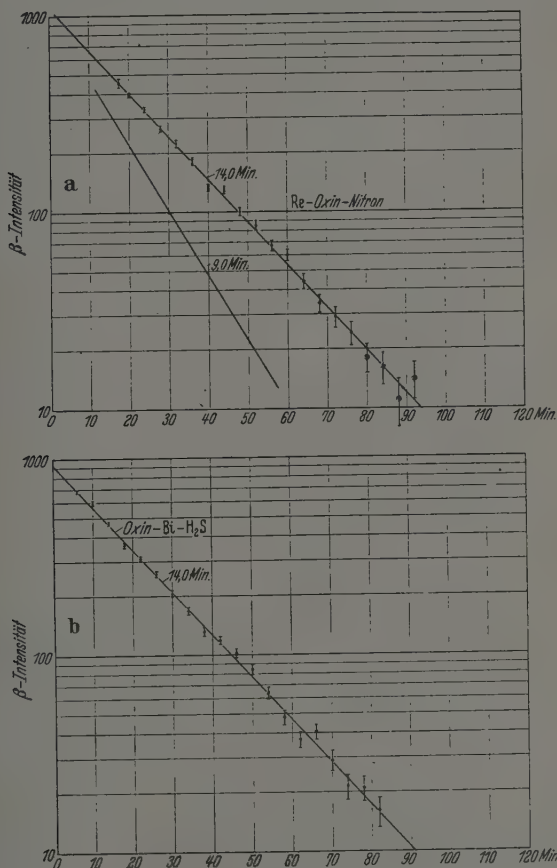


Fig. 1a und b. Halbwertszeit des von Mo^{101} nachgebildeten Elements 43.

arbeiter auch chemisch abtrennen können. Aus ihrer über 6 Halbwertszeiten gemessenen Kurve (s. Fig. 5c) ergab sich wieder ein Wert von 9 Minuten in schöner Übereinstimmung mit ihrer Deutung der Anstiegskurve. Leider sind in ihrer Arbeit keine Angaben über die benutzte Chemie ent-

halten. Auch wir haben versucht, Element 43 abzutrennen und gingen chemisch dabei folgendermaßen vor: Es wurde Ammoniummolybdat etwa 1 Stunde lang mit thermischen Neutronen bestrahlt. Das Salz wurde dann in 1 bis 2% Essigsäure gelöst und das Molybdän mit Oxinacetat im Überschuß gefällt. Das Filtrat enthielt dann das während der Bestrahlung aus dem Mo entstandene Element 43. Die Fällung von Element 43 führten wir in zweierlei Weise durch: einmal mit Bi als Träger und Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium und weiter nach Zugabe von Re und Fällung mit Nitron. Die abgetrennte Aktivität ergab in jedem unserer häufigen Versuche eine einzige Halbwertszeit von 14.0 ± 0.3 Minuten.

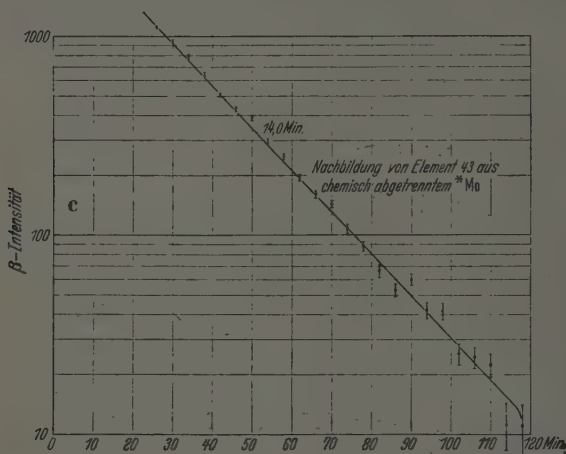


Fig. 1 c. Halbwertszeit des von Mo^{101} nachgebildeten Elements 43.

Unser Ergebnis widerspricht dem von Sagane und Mitarbeitern, welche 9 Minuten gemessen hatten. Auf die Aufklärung dieses auffälligen Widerspruchs haben wir ohne jeden Erfolg viel Arbeit verwandt. Unsere Präparate für das Element 43 fielen bis zu Intensität Null mit 14 Minuten ab. Wir erhielten keine Andeutung von 9 Minuten. Bei den schnellsten Versuchen wurde mit der Messung der 43-Aktivität bereits 4 Minuten nach der Oxinfällung begonnen. Fig. 1 zeigt einige unserer Ergebnisse. Da Sagane und Mitarbeiter in ihrer kurzen Notiz keine Angaben über ihr chemisches Verfahren machen, ist nicht abzusehen, warum die beiderseits gefundenen Halbwertszeiten für Element 43 so stark verschieden sind.

Daß unser 14-Minuten-Element 43 tatsächlich aus Mo entsteht, zeigten wir folgendermaßen: Das bestrahlte Ammonmolybdat wurde in 1- bis 2%iger

Essigsäure gelöst und das Mo als PbMoO_4 gefällt. Dieses von Element 43 befreite Mo wurde dann in starker HCl gelöst und 20 Minuten stehen gelassen, damit sich Element 43 nachbilden konnte. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Molybdän neuerlich mit Na-Acetat als PbMoO_4 gefällt und abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde Element 43 an Bi als Träger mit Schwefelammonium gefällt. Auch hierbei ergab sich eine einzige Halbwertszeit von 14 Minuten (Fig. 1c).

c) *Direkte Bestimmung der Halbwertszeit des aktiven Mo-Isotops.* Die Halbwertszeit der Muttersubstanz des Elements 43 war von Sagane und Mitarbeitern nicht direkt gemessen worden, sondern ergab sich aus ihrer Deutung der Anstiegskurve. In Anbetracht unserer abweichenden Ergebnisse für die Halbwertszeit der Tochtersubstanz Element 43 war nun eine direkte Messung der Halbwertszeit der Mo-Muttersubstanz notwendig. Dies war auf zweierlei Weise möglich. Der prinzipiell beste Weg wäre der gewesen, aus einer bestimmten bestrahlten Mo-Menge in regelmäßigen Zeitabständen das nachgebildete Element 43 abzutrennen und zu messen. Das abgetrennte Element 43 ist dann ein Maß für die Intensität der Muttersubstanz Mo. Dieses Verfahren setzt voraus, daß die chemische Isolierung des nachgebildeten Elements 43 von Mo quantitativ und im Verlauf nur weniger Minuten erfolgt. Unsere Versuche zeigten aber, daß z. B. Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumfällungen von Element 43 an Bi sicher nicht quantitativ sind. Es mußte deshalb ein anderer Weg beschritten werden. Wir bestrahlten eine größere Menge von Ammoniummolybdat und stellten uns damit eine Stammlösung her. Aus dieser entnahmen wir wiederholt (bis achtmal) in Zeitabständen von 15 Minuten einen bestimmten, gleichen Teil und fällten das darin enthaltene Mo wie oben mit Oxin, wonach dann der Mo-Niederschlag frei von Element 43 war. Nun ist es aus arbeitstechnischen Gründen nicht möglich, die Aktivität des frisch gefällten Mo im Moment der Fällung sofort zu messen. Wir nahmen deshalb von jeder Mo-Fällung die Anstiegskurve von der 12ten bis zur 26ten Minute auf und extrapolierten auf den Moment der Fällung zurück. Das ist äußerst genau möglich, wenn man berücksichtigt, daß alle so gewonnenen Anstiegskurven in logarithmischer Darstellung formgleich sind, d. h. durch Parallelverschiebung ineinander übergehen. Der Fehler dieses Verfahrens hängt einmal davon ab, wie genau es gelingt, die Lage der einzelnen Mo-Präparate unter dem Zählrohr zu reproduzieren und dann vom statistischen Fehler der — sehr großen — Zahl der zwischen der 12. und 26. Minute gezählten β -Teilchen. In Fig. 2 sind unsere Ergebnisse dargestellt. Es wurde die extrapolierte Anfangsaktivität unserer regelmäßigen Mo-Abtrennungen — ver-

mindert um den Nulleffekt und den Anteil an 67-Stunden-Mo — über der Abtrennzeit aufgetragen. Man sieht, daß die Kurven mit sehr guter Übereinstimmung mit $14,6 \pm 0,3$ Minuten abfallen. Andeutungen für weitere Halbwertszeiten sind nicht vorhanden. Dieses Mo von $\tau = 14,6 \pm 0,3$ ist

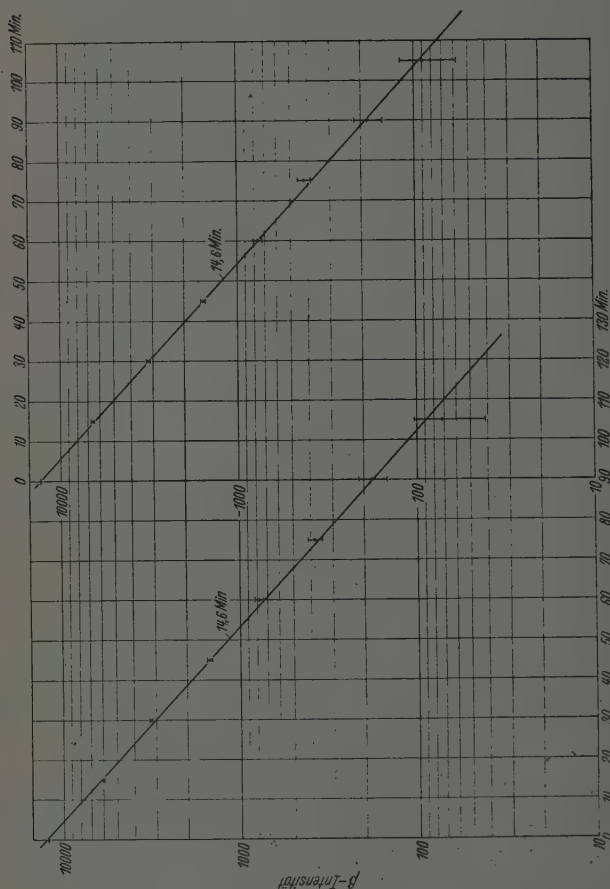


Fig. 2. Halbwertszeit der Mo-Muttersubstanz.

die Muttersubstanz des Elements 43 von $\tau = 14,0 \pm 0,3$ Minuten Halbwertszeit. Die Molybdän- und Element 43-Präparate hatten die nach der Zerfallstheorie zu erwartende relative Intensität. Wir erhielten also das überraschende Ergebnis, daß die gemessene Halbwertszeit durchaus nicht

mit der von Sagane und Mitarbeitern in der üblichen Weise aus der Mo-Anstiegskurve geschlossenen übereinstimmt. Die Erklärung ist folgende: Da hier Mutter- und Tochtersubstanz praktisch die gleiche Halbwertszeit haben, liegt hier ein singulärerer Fall der Zerfallstheorie vor. Wenn Mutter- und Tochtersubstanz genau gleiche Halbwertszeit haben, ist die Anstiegskurve nicht mehr die Differenz zweier Exponentialfunktionen, sondern enthält ein Glied mit $t \cdot e^{-\lambda t}$. Der normale Fall ungleicher Halbwertszeit geht asymptotisch in obigen singulären über, wie man sich leicht überlegen kann. Wenn man nun mit den von uns gemessenen Halbwertszeiten für Mo = 14,6 Minuten und Element 43 = 14,0 Minuten die theoretische Anstiegskurve zeichnet, erhält man die ausgezogene Kurve in Fig. 5b, welche sehr gut mit den Meßpunkten des chemisch abgetrennten Molybdäns übereinstimmt. In Abschnitt 4 wird auf diesen Vergleich unter Berücksichtigung der Absorption in der Zählrohrwand und im Präparat selber näher eingegangen werden. Der 18-Minuten-Abfall der Anstiegskurve ist nur ein scheinbarer. Wenn man den theoretischen Verlauf bis zu großen Zeiten zeichnet, wird die Kurve — allerdings nur langsam — steiler. Ein Widerspruch zwischen der gemessenen Anstiegskurve und den gemessenen Halbwertszeiten von Molybdän und Element 43 besteht also nicht mehr. Unsere eigenen Versuche sind damit vollständig erklärt. Völlig ungeklärt bleibt nur, warum Sagane und Mitarbeiter für ihr chemisch abgetrenntes Element 43 eine Halbwertszeit von 9 Minuten finden, also einen Wert, der zu ihrer irrtümlichen Deutung der Mo-Anstiegskurve paßt.

4. Vergleich der gemessenen und gerechneten Anstiegskurve.

Um den am Ende des vorigen Abschnitts schon erwähnten Vergleich zwischen theoretischer und gemessener Anstiegskurve durchführen zu können, muß die Absorption der β -Strahlen des 14-Minuten-Isotops von Element 43 und des 14,6-Minuten-Molybdäns in der Zählrohrwand und im aktiven Präparat selber bekannt sein. Zur Zeit $t = 0$ möge ein von Element 43 befreites Mo-Präparat von der Anfangsaktivität A vorliegen. Zur Zeit t beträgt dann seine Aktivität

$$A \cdot 2^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (1)$$

und die des bis zur Zeit t wieder entstandenen Elements 43

$$A \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \left(2^{-\frac{t}{\tau_1}} - 2^{-\frac{t}{\tau_2}} \right), \quad (2)$$

wo τ_1 und τ_2 die Halbwertszeit von Molybdän und Element 43 bedeuten. Die im Zählrohr gemessene Gesamtaktivität ist dann gleich

$$A \left[k_1 2^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_2 \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \left(2^{-\frac{t}{\tau_1}} - 2^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \right], \quad (3)$$

wenn die β -Strahlen von Mo und Element 43 in Präparat und Zählrohrwand auf die Bruchteile k_1 und k_2 geschwächt werden. Bezeichnet man das Verhältnis k_2/k_1 mit κ , so hängt der gemessene Aktivitätsverlauf

$$\text{const} \left[2^{-\frac{t}{\tau_1}} + \kappa \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \left(2^{-\frac{t}{\tau_1}} - 2^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \right] \quad (4)$$

außer von den schon bekannten Halbwertszeiten τ_1 und τ_2 , nur von κ , dem Verhältnis der β -Durchlässigkeiten, ab.

Die Messung der Absorptionskurve für das chemisch abgetrennte Element 43 bot keinerlei Schwierigkeiten; denn es konnten hier leicht sehr

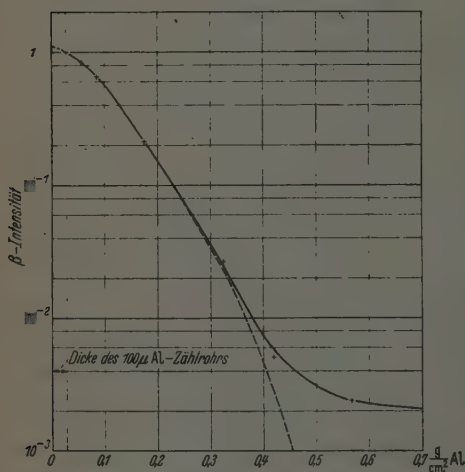


Fig. 3. β -Absorption des 14-Minuten-43-Isotops mit dünner Schicht.

stark aktive Präparate bei sehr dünnen Schichten mit vernachlässigbarer Selbstabsorption hergestellt werden. Das chemische Verfahren entsprach dem in Abschnitt 3 beschriebenen. Die Aktivität wurde mit 100 μ Al-Zählrohren unter Zwischenschaltung von Al-Absorbern verschiedener Dicke gemessen. Das Ergebnis zeigt Fig. 3, die β -Grenze liegt bei etwa 0,55 g Al/cm², woraus sich nach der Formel von Feather¹⁾ eine Grenzenergie von 1,3 Me-Volt ergibt. Das Feathersche Verfahren

wurde für die hier verwandte Versuchsanordnung mit RaE und P³² nachgeprüft. Sagane und Mitarbeiter erhielten für ihr 43-Isotop von 9 Minuten gleichfalls aus Absorptionsmessungen die ähnliche Grenzenergie von 1,2 Me-Volt. Auch diese Übereinstimmung spricht dafür, daß unser 14-Minuten-Element 43 mit dem 9-Minuten-Körper von Sagane und

¹⁾ N. Feather, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 599, 1938.

Mitarbeitern identisch ist. Das Umbiegen der β -Absorptionskurve bei der größten von uns verwandten Absorberdicke von 2 mm Al deutet die Existenz einer γ -Strahlung an (siehe Abschnitt 5). Unsere Absorptionskurve beginnt infolge der endlichen Dicke der Zählrohrwand nicht bei der Absorberdicke 0, sondern bei 0,1 mm Al = 0,027 g/cm². Zur Ermittlung der β -Absorption in der Zählrohrwand, d. h. also des Faktors k_2 , muß die gemessene Absorptionskurve um die Dicke der Zählrohrwand zurückextrapoliert werden, was aber hier mit ziemlicher Sicherheit ausführbar ist.

Die Bestimmung einer sicheren Absorptionskurve für die Muttersubstanz, das Molybdän von 14,6 Minuten, ist prinzipiell schwieriger, weil ein von Element 43 befreites Mo-Präparat während der Absorptionsmessung sofort Element 43 nachbildet. Um die Mo-Absorptionskurve zu messen, kann man so vorgehen, daß man bei verschiedenen Absorberdicken die Anstiegskurve mißt und die Aktivität auf die Zeit 0 graphisch zurückextrapoliert, wo das Präparat nur aus Molybdän besteht und noch kein Element 43 nachgebildet worden ist (s. Fig. 4). Eine solche Rückextrapolation wird um so sicherer, je schneller man nach der Befreiung des Mo vom Element 43 mit der Messung beginnen kann, und sie setzt voraus, daß die Befreiung quantitativ möglich ist. Aus später zu besprechenden Gründen wurden diese Messungen nicht mit chemisch abgetrenntem Molybdän, sondern mit 80 Sekunden, also kurzzeitig, bestrahlten Mo-Blechen von 0,05 mm Dicke durchgeführt, bei denen bereits 1 Minute nach Ende der Bestrahlung mit der Messung begonnen werden konnte. Da bei Versuchen mit Mo-Blechen nie Andeutungen von anderen fremden Aktivitäten gefunden wurden, ist dies Verfahren erlaubt. Die Anstiegskurve wurde zunächst viermal bei der Absorberdicke 0 gemessen und immer die vier für das gleiche Zeitintervall erhaltenen Aktivitäten addiert, um eine möglichst verlässliche Kurve zu erhalten. Dann wurden die Messungen mit verschiedenen Absorberdicken ausgeführt, und zwar wurde jeweils 40 Minuten lang mit Absorbern gemessen und dann ohne Absorber die gesamte β -Teilchenzahl von der 40. bis zur 70. Minute bestimmt. Dieser letztere Effekt ist — nach Abzug des Nulleffekts und des geringen Anteils an 67-Stunden-Molybdän — ein Maß für die Mo-Anfangsintensität ohne Absorber. Durch Vergleich mit der mit Mo-Blechen vollständig gemessenen Anstiegskurve für die Absorberdicke 0 (s. Fig. 5a) wurde die Anfangsintensität ohne Absorber berechnet, während sich die Anfangsintensität mit Absorber durch Aufzeichnung und Rückextrapolation auf $t = 0$ ergab.

Die mit diesem Verfahren erhaltene Absorptionskurve ist in Fig. 4 abgebildet. Jenseits 2 mm Al war aus Intensitätsgründen keine Messung

mehr möglich. Die Kurve zeigt einen eigenartigen Verlauf, der sich nicht durch ein einheitliches β -Kontinuum erklären läßt. Die wahrscheinlichste Deutung ist das Vorhandensein zweier β -Grenzen, deren Energie ganz grob zu knapp 1 und 2,2 Me-Volt abgeschätzt wurde. Sagane und Mitarbeiter geben aus Nebelkammernmessungen eine Grenze von 1,8 Me-Volt an. Die Existenz zweier β -Grenzen weist auf eine γ -Strahlung von ungefähr 1 Me-Volt hin (s. Abschnitt 5). Die Rückextrapolation von der Absorberdicke 200 μ Al (= 100 μ Zählrohrwanddicke plus der halben Dicke des Molybdänblechs von 25 μ entsprechend ungefähr weiteren 100 μ Al) auf die Absorberdicke 0

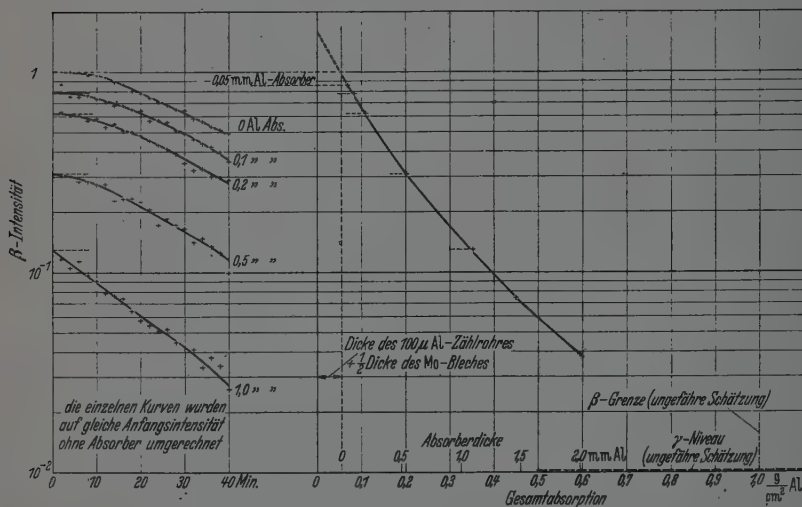


Fig. 4. β -Absorptionskurve des 14,6-Minuten-Mo¹⁰¹-Isotops mit 0,05 mm Mo-Blechen.

ist hier infolge des weniger klaren Verlaufs der Absorptionskurve nicht so eindeutig wie beim Element 43 in Fig 3, sondern nur mit einer gewissen Unsicherheit möglich. Doch läßt sich deutlich erkennen, daß die Molybdän- β -Strahlung trotz ihrer im Verhältnis zur β -Strahlung von Element 43 im ganzen wesentlich größeren Härte (2,2 Me-Volt gegen 1,3 Me-Volt bei Element 43) bei kleinen Absorberdicken stärker absorbiert wird als die β -Strahlung von Element 43. Daher wird das oben eingeführte Verhältnis der Durchlässigkeiten κ größer als 1 und ergibt sich aus den zurückextrapolierten Absorptionskurven zu etwa $1,2 \pm 0,1$.

Der Vergleich zwischen gemessener und gerechneter Anstiegskurve wurde nun folgendermaßen durchgeführt. Eine Schar von Anstiegskurven wurden nach Formel (4) mit den bekannten Werten $\tau_1 = 14,6$ Minuten

und $\tau_2 = 14,0$ Minuten für verschiedene Werte des Parameters κ gerechnet und gezeichnet und dann ausprobiert, für welchen Wert von κ die gerechnete und gemessene Kurve am besten zur Deckung zu bringen sind. Es ergab sich, daß sich die Anstiegskurve der dünnen Molybdänbleche innerhalb des statistischen Fehlers gut mit einem Werte $\kappa = 1,1$ bis $1,2$ darstellen ließ, und das ist ja tatsächlich der Wert von κ , der nach unsern Absorptionsmessungen die Anstiegskurven auch darstellen muß, wenn unsere Messungen in innerer Übereinstimmung sein sollen (Fig 5a). Dagegen zeigte sich, daß alle Anstiegskurven, die mit chemisch gefällttem Molybdän erhalten wurden, zu einem kleineren Wert von κ von etwa $1,0$ bis $0,9$ passen und sich dann aber wieder in ihrem gesamten Verlauf durch einen Wert von κ deuten lassen. Ein solches Verhalten ist aber gerade zu vermuten, wenn bei der Fällung nur eine unvollständige Abtrennung des Elements 43 von Molybdän gelungen ist, weil dann das noch vorhandene überschüssige Element 43, das ja praktisch vollkommen die gleiche Halbwertszeit wie das Molybdän hat, in Formel (4) eine Vergrößerung des ersten direkt abfallenden Gliedes im Verhältnis zum zweiten, also eine Verkleinerung von κ bewirkt. Wir müssen also aus unseren Messungen schließen, daß ein gewisser kleiner Teil der 43-Aktivität bei der Oxinfällung des Molybdäns durch Adsorption mit in den Niederschlag geraten ist, was wohl u. a. mit den von uns aus Intensitätsgründen verwandten nicht unbeträchtlichen Molybdänsalzkonzentrationen zusammenhängen mag.

5. Aussendung von γ -Strahlung bei Molybdän (14,6 Minuten) und Element 43 (14,0 Minuten).

Da sowohl beim 14,6-Minuten-Molybdän wie beim 14-Minuten-Element 43 Anzeichen für die Existenz einer γ -Strahlung gefunden wurden (s. Fig. 3 und 4), haben wir diese Frage weiter verfolgt. Zur Messung der γ -Strahlen diente ein Zählrohr, dessen Wand aus $0,1$ mm starkem Pt-Blech bestand; das Pt-Blech lag im Innern eines Messingzylinders von $0,5$ mm Wandstärke. Die Gesamtabsorption der Zählrohrwand für Elektronen entspricht der β -Absorption einer Aluminiumschicht von etwa 3 mm Stärke; bei den γ -Messungen wurde zusätzlich mit 1 mm Al gefiltert, so daß wir nach Ausweis unserer β -Absorptionskurven (s. Fig. 3 und 4) keine β -Strahlen mitgemessen haben. Für γ -Strahlen von einigen 100 kV Quantenenergie ist das Zählrohr wesentlich — zwischen 100 und 250 kV über zehnmal — empfindlicher als ein Al-Zählrohr und auch oberhalb 1 Me-Volt bleibt die Empfindlichkeit noch um etwa 20% über der eines Al-Zählrohres gleicher Größe.

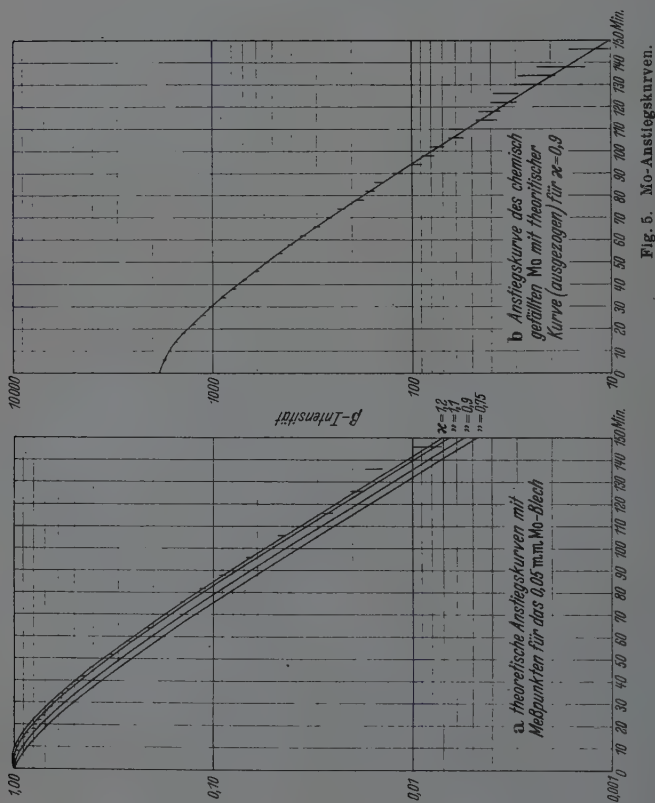
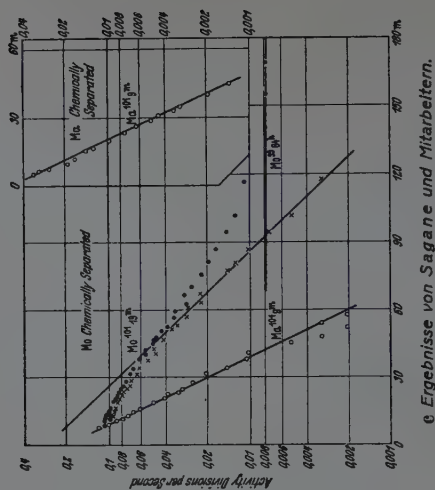


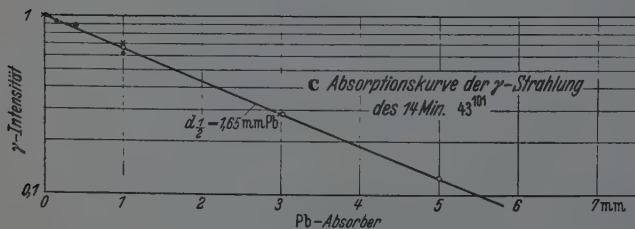
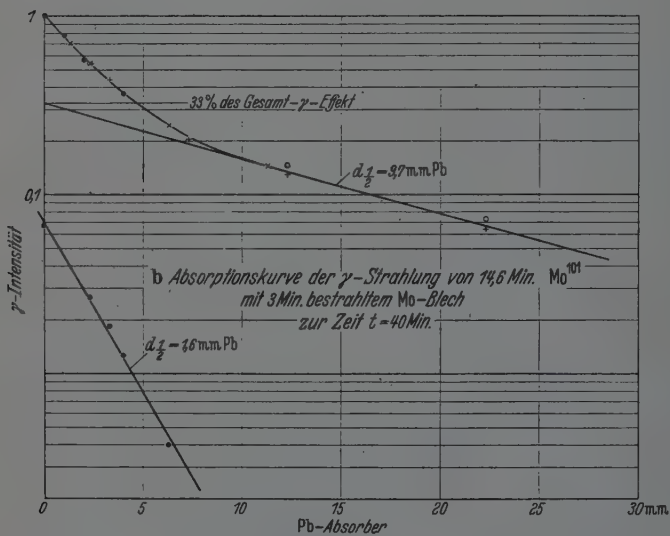
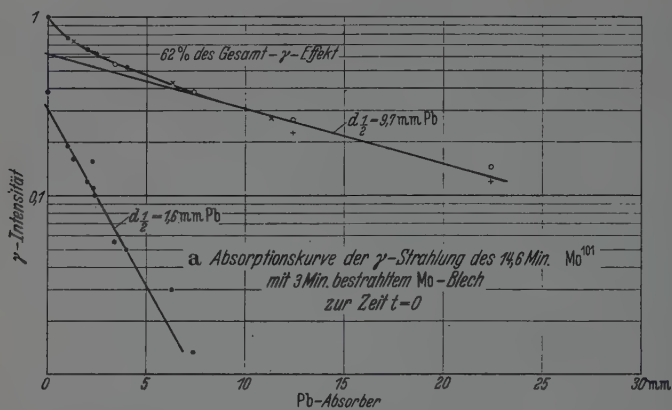
Fig. 5. Mo-Anstiegskurven.



e. Ergebnisse von Sagane und Mitarbeitern.

Mit diesem Zählrohr wurde an kurz bestrahlten Mo-Blechen und chemisch als Oximolybdat abgetrenntem Molybdän eine intensive γ -Strahlung aufgefunden. Der zeitliche Ablauf dieser γ -Aktivität ist bezeichnenderweise eine Anstiegskurve und stimmt der Form nach ziemlich genau mit den β -Anstiegskurven (Fig. 5) überein. Auch für Element 43 wurde eine γ -Strahlung direkt nachgewiesen. Um genügend starke Präparate zu erhalten, wurden 10 g Ammoniummolybdat 1 Stunde bestrahlt und in 500 ccm verdünntem Schwefelammonium gelöst. In diese Lösung wurden 50 mg Wismut eingerührt. Das ausfallende Bi_2S_3 enthielt einen großen Teil der Aktivität von Element 43. Der Abfall der γ -Strahlung erfolgte, wie es sein muß, mit 14 Minuten. Weiter unten wird sich zeigen, daß die Molybdän- γ -Strahlung weitaus härter als diejenige von Element 43 ist, und zwar sollte bei einer Filterung mit 10 mm Pb praktisch nur die Molybdän- γ -Strahlung übrigbleiben. Diese so gefilterte γ -Strahlung von bestrahlten Mo-Blechen müßte dann mit 14,6 Minuten, der Halbwertszeit des Molybdäns, abfallen. Experimentell erhielten wir etwa 15 Minuten. Die Zuordnung der beobachteten γ -Strahlung zu unseren β -Perioden von Molybdän und Element 43 ist damit gesichert.

Durch Absorptionsmessungen mit Pb-Absorbern wurde weiter versucht, die Quantenenergie der γ -Strahlen zu bestimmen. Um die bei unserer Absorptionsanordnung wegen schiefer Strahlendurchgang und dem Einfluß der Streustrahlung notwendigen Korrekturen zu finden, wurde sie mit γ -Strahlen bekannter Energie geeicht. Dazu diente die 450 kV- γ -Strahlung des Be^7 und die Vernichtungsstrahlung des Positronenstrahlers Ag^{106} . Das Verfahren bei den Molybdän- und Element 43- γ -Aktivitäten entsprach vollkommen dem oben bei den β -Aktivitäten beschriebenen. Bei Molybdän wurde wieder das Verfahren der Rückextrapolation von γ -Anstiegskurven bei verschiedener Pb-Absorberdicke angewandt. Die Ergebnisse sind in Fig. 6a, 6b, 6c zusammengestellt. Die Messungen an Element 43 (14 Minuten) lassen sich zwanglos durch eine monochromatische γ -Strahlung der Halbwertdicke $d_{1/2} = 1,7$ mm Pb entsprechend einer Quantenenergie von etwa 300 kV darstellen. Die Molybdän- γ -Strahlung ist sehr viel härter; die Absorptionskurve liefert als Hauptkomponente eine Strahlung von 9,7 mm Pb Halbwertsdicke und dieser Halbwertsdicke entspricht bei unserer geometrischen Anordnung eine Quantenenergie von $0,9 \pm 0,2$ Me-Volt. Genauere Angaben sind wegen des schwer übersehbaren Einflusses der Streuung bei größeren γ -Energien nicht zu machen. Außer der harten Komponente ist in Fig. 6a noch eine weiche zu erkennen, deren Halbwertsdicke mit der von Element 43 praktisch übereinstimmt. Da auch bei

Fig. 6. γ -Absorptionskurven von Mo und Element 43.

kurzen Bestrahlungen von wenigen Minuten sich schon etwas Element 43 nachbildet, ist an sich mit dem Vorhandensein von etwas 43- γ -Strahlung auch bei unserer Methode der Rückextrapolation zu rechnen, denn die Absorptionskurve der Fig. 6a bezieht sich auf die γ -Strahlung eines Mo-Blechtes am Ende einer 3-Minuten-Bestrahlung.

Die weiche Komponente in der Absorptionskurve rührt somit sicher zum Teil vom nachgebildeten Element 43 her. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß sie auf diesem Wege nicht quantitativ verstanden werden kann. Vorerst einige vorbereitende Bemerkungen: Oben wurde bereits darauf hingewiesen, daß die γ -Anstiegskurve genau wie die β -Anstiegskurve durch ein $\kappa \cong 1$ darstellbar ist. Da die Empfindlichkeit unseres Pt-Zählers für 300 kV und 0,9 Me-Volt ungefähr gleich ist, muß man daraus schließen, daß das Verhältnis der Zahl der γ -Quanten von Molybdän zu Element 43 ungefähr gleich 1 ist. Dies wurde experimentell bestätigt durch gleichzeitige β - und γ -Messungen an starken Präparaten von Molybdän und Element 43. Bei beiden Aktivitäten wurde bei Umrechnung auf unendlich dünne Schicht auf etwa 80 β -Teilchen im Al-Zähler 1 γ -Quant im Pt-Zähler gemessen. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit unseres Pt-Zählrohres für γ -Quanten von 0,3 und 0,9 Me-Volt etwa gleich $0,01 \pm 50\%$ sein sollte, hat das β/γ -Verhältnis den ungefähren Wert 1. Praktisch jeder β -Zerfall bei Molybdän und Element 43 ist also auch mit γ -Emission verbunden.

Nummehr sollen die Absorptionskurven der Fig. 6a und 6b quantitativ diskutiert werden. In Fig. 6a ist die γ -Absorptionskurve eines 3 Minuten lang gleichmäßig bestrahlten Mo-Blechtes für den Zeitpunkt des Bestrahlungsendes $t = 0$ angegeben. Die γ -Absorptionskurve desselben Blechtes — aber erst 40 Minuten nach beendeter Bestrahlung aufgenommen — zeigt Fig. 6b. Beide Kurven ergaben sich aus derselben Schar von γ -Anstiegskurven mit Pb-Absorbern verschiedener Dicke. Da, wie oben erwähnt, die γ -Anstiegskurve einem $\kappa \cong 1$ entspricht (γ/β in beiden Aktivitäten gleich), sollte nach der Zerfallstheorie der gemessene γ -Effekt von Element 43 am Ende der 3-Minuten-Bestrahlung etwa 6% des gesamten γ -Effekts betragen, nach 40 Minuten aber bereits 60%, d. h. zehnmal mehr. Die Absorptionskurve für $t = 40$ Minuten in Fig. 6b zeigt nun tatsächlich einen größeren Anteil der weicheren γ -Komponente als diejenige für $t = 0$ Minuten und zwar 67% für $t = 40$ Minuten gegenüber 38% für $t = 0$. Eine Änderung um den Faktor 10 liegt sicher nicht vor. Wir sehen hier keinen anderen Ausweg, als anzunehmen, daß das Molybdän selber bereits eine weiche γ -Strahlung aussendet, deren Energie zufällig mit derjenigen von Element 43 nahe übereinstimmt, und deren Intensität etwa halb so groß wie die der

harten Komponente ist. Es sei betont, daß dieser quantitative Vergleich nur von dem Wert α aus der γ -Anstiegskurve abhängt und nicht z. B. von den weniger sicheren Annahmen über die Zählrohrempfindlichkeit für γ -Quanten.

Die Energie der harten Komponente von Molybdän von $0,9 \pm 0,2$ Me-Volt würde auch gut zu der oben abgeschätzten Energiedifferenz der beiden Molybdän- β -Grenzen passen. Im Gegensatz zum Molybdän ist in der β -Absorptionskurve des 14-Minuten-Elements 43 natürlich keine Andeutung einer komplexen Struktur zu erwarten, da die Überlagerung zweier β -Spektren nahe gleicher Grenzenergie mit einer Absorptionmethode von einem einfachen β -Spektrum nicht zu unterscheiden ist.

Die γ -Strahlung des 14,6-Minuten-Molybdäns¹⁰¹ von 0,9 und eventuell 0,3 Me-Volt entspricht einem Anregungsniveau des Korns 43^{101} , und die γ -Strahlung des 14-Minuten- 43^{101} -Isotops von 300 kV einem Energieniveau beim stabilen Kern Ru^{101} , denn nach Sagane und Mitarbeitern sendet das 14-Minuten-Element 43 ein kontinuierliches β -Spektrum aus.

6. Masse des 14,6-Minuten-Molybdäns.

Nach Sagane und Mitarbeitern entsteht das jetzt zu 14,6 Minuten bestimmte Mo-Isotop nur mit langsamen Neutronen, dagegen das 67-Stunden-Mo-Isotop mit langsamen und mit schnellen Neutronen von $(Li + d)^1$. Wir konnten das bestätigen. Bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen (von $Be + d$) ging der β -Effekt durch Absorption mit Cd auf 29% bzw. 49% bei dem 14,6-Minuten- bzw. 67-Stunden-Mo zurück. In den beiden Fällen ist der Rest wohl als Resonanzabsorption zu deuten. Da die Molybdäne der Massen 100, 98, 97 usw. stabil sind, ist die 14,6-Minuten-Aktivität = Mo^{101} und die 67-Stunden-Aktivität = Mo^{99} . Das 14-Minuten-Element 43 hat dann auch die Masse 101.

Zusammenfassung.

Die Angabe von Sagane, Kojima, Mijamoto, Ikawa, daß die früher von ihnen bestimmte 24-Minuten-Aktivität von Molybdän tatsächlich komplex ist, wurde bestätigt. Aus dem aktiven Molybdän bildet sich ein aktives Isotop des Elements 43 nach.

Im Gegensatz zu Sagane und Mitarbeitern ergab sich als Halbwertszeit von chemisch abgetrenntem Element 43 nicht 9 Minuten, sondern $14,0 \pm 0,3$ Minuten. Die Halbwertszeit der Molybdänmuttersubstanz ergab sich

¹⁾ R. Sagane, S. Kojima, G. Mijamoto, M. Ikawa, Phys. Rev. **57**, 1179, 1940.

nach unseren Messungen zu $14,6 \pm 0,3$ Minuten und nicht zu 19 Minuten, welchen Wert Sagane und Mitarbeiter durch die übliche Deutung ihrer Molybdänanstiegskurve erschlossen hatten.

Es liegt hier offenbar der seltene Fall vor, daß Mutter- und Tochtersubstanz praktisch dieselbe Halbwertszeit haben. In diesem Falle ist eine Anstiegskurve nicht mehr einfach die Differenz zweier Exponentialfunktionen, sondern enthält Glieder mit $t \cdot e^{-\lambda t}$. Sie muß dann anders, als von Sagane und Mitarbeitern geschehen, gedeutet werden. Die mit den von uns gemessenen Halbwertszeiten für Molybdän und Element 43 gerechnete Anstiegskurve stimmt sehr gut mit der experimentellen Anstiegskurve überein. Da das 14,6-Minuten-Molybdän-Isotop nur mit langsamen und nicht mit schnellen Neutronen entsteht, wurde es dem Kern Mo^{101} zugeordnet.

Die auftretenden β - und γ -Strahlen wurden mit der Absorptionsmethode untersucht. Das β -Spektrum des 14,6-Minuten-Molybdäns hat eine obere Grenze von 2,2 Me-Volt. Es ist offenbar komplex und könnte durch zwei Teilspektren von annähernd 1 Me-Volt Energiedifferenz gedeutet werden. Durch Absorptionsmessungen mit Pb wurde eine γ -Strahlung von $0,9 \pm 0,2$ Me-Volt nachgewiesen, welche gut zu der Differenz der beiden β -Grenzenergien paßt. Sehr wahrscheinlich existiert auch eine weiche γ -Strahlung von rund 300 kV. Die γ -Quanten und β -Teilchen waren etwa gleich häufig. Die γ -Quanten entsprechen einem Energieniveau von 0,9 und eventuell 0,3 Me-Volt des Korns 43^{101} .

Das β -Spektrum des 14-Minuten-Elements 43 hat eine obere Grenze von 1,8 Me-Volt in Übereinstimmung mit Sagane und Mitarbeitern. Außerdem werden γ -Quanten von 300 kV ausgesandt. Die Häufigkeit der γ - und β -Strahlen ist nahe gleich. Die γ -Quanten entsprechen einem Energieniveau von 300 kV beim stabilen Kern Ru^{101} .

Herrn Prof. Dr. Hahn und Herrn Dr. Straßmann möchten wir auch an dieser Stelle herzlich für ihren Rat bei den chemischen Arbeiten danken.

Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop.

(Arbeitsweise und Ergebnisse.)

Von M. von Ardenne, E. Schiebold und F. Günther.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. und 20. März 1942.)

Zur Aufnahme von Feinstrahl-Elektronenbeugungsdiagrammen werden in die Projektionsstufe des 200 kV-Universal-Elektronenmikroskopes normale Objektiv-einsätze nach dem Vorschlag des erstgenannten Verfassers *umgekehrt* eingesetzt. Je nach Wahl der magnetischen Erregung erfolgt dann in der Objektebene eine mehr oder weniger starke elektronenoptische Verringerung des Strahl-Querschnittes gegenüber der Feinlochblende des Einsatzes. Z. B. durch Betätigung der Blendverstellungen kann die so entstehende Elektronensonde mikroskopischer Feinheit an beliebige Stellen des Präparates gelegt werden. Durch einfaches Herausdrehen der Blendzunge wird ein Übersichtsbild des Präparates erhalten. Bei gleichbleibender Spannung und magnetischer Erregung ergeben die Koordinaten der Durchstoßpunkte in den Beugungsdiagrammen unmittelbar die Orte der Sonden im Übersichtsbilde. An einem Blattgoldpräparat gewonnene Beugungsdiagramme, denen Strahldurchmesser von 1, 6, 15 und 150 μ zugrunde liegen, zeigen die praktischen Möglichkeiten der beschriebenen Arbeitsweise. Einige Feinstrahldiagramme von wichtigen Substanzen der Faserchemie finden sich im letzten Teil wiedergegeben und besprochen.

Vor einiger Zeit berichtete der eine Verfasser¹⁾ über Versuche, mit Hilfe einer wahlweise einschaltbaren Elektronensonde von bestimmten sehr kleinen Bezirken des Gesichtsfeldes eines Übermikroskops Beugungsdiagramme herzustellen. Praktisch ist die früher beschriebene Anordnung nicht für die Forschung eingesetzt worden, weil eine photographische Fixierung der visuell beobachteten Feinstrahldiagramme aus rein konstruktiven Gründen in der Endbildkamera nicht möglich war. Auch erwies sich die Bedienung der früheren Anordnung mit Doppelpolschuhlinse als nicht ganz einfach.

I. Die Arbeitsweise. Die erwähnten Schwierigkeiten konnten inzwischen vom gleichen Verfasser auf die in den Abschnitten I und II beschriebene sehr einfache Weise umgangen werden. — Nachdem bereits in der vorausgegangenen Mitteilung die Literatur zur Elektronenbeugung im Übermikroskop (O. Daniel-Radzewski, v. Borries-Ruska) und zur Feinstrahlbeugung (Boersch) zitiert und besprochen wurde²⁾, und nachdem ferner

¹⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **117**, 515, 1941. — ²⁾ Vgl. auch die inzwischen erschienene Mitteilung: G. Möllenstedt u. I. Ackermann, Naturwissensch. **29**, 647, 1941.

die Bedeutung einer punktweisen Objektanalyse im Gesichtsfeld des Übermikroskops für die übermikroskopische Forschung betont wurde, mag heute eine kurze Beschreibung der etwas abgewandelten Arbeitsweise und einiger Ergebnisse genügen.

Vor kurzem wurden an anderer Stelle¹⁾ Elektronenbeugungsdiagramme (mit und ohne Erhitzung des Präparates) gebracht, die von der ganzen Objektfläche im 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop stammen. Das zu untersuchende Präparat befand sich dort in einem magnetisch nicht erregten Polschuheinsatz, der in die Projektionsstufe des Mikroskops eingesetzt wurde. — Um Feinstrahldiagramme zu erhalten, ist nur notwendig, diesen Polschuh umzudrehen und magnetisch zu erregen. Durch diese Arbeitsweise werden die verschiedenen Polschuheinsätze des Universal-Elektronenmikroskops (z. B. mit Objektreaktionskammer, Objekterhitzung, Objektschwenkung) für die Forschung mit Feinstrahl-Elektronenbeugung nutzbar. Das zu untersuchende Objekt liegt stets unmittelbar unterhalb des Linsenfeldes im Raum zwischen Linse und Endbildkamera. Von der Objektstufe des Mikroskops, also von einer etwa 850 mm entfernten Fläche²⁾, die je nach der Erregungsstärke des Objektivs klein oder sehr klein gegen die Fläche der hier oben vorgesehenen Objektivblende (Durchmesser z. B. 30 μ) ist, fällt die Elektronenstrahlung auf das untere Polschuh-Linsensystem. Den *Strahlengang* zwischen dieser Linse und der Endbildkamera veranschaulicht Fig. 1. Links ist der Strahlenverlauf dargestellt für den Fall, daß die Blendzunge aus dem Polschuheinsatz ganz herausgedreht ist, während rechts der Strahlenverlauf mit Aperturblende angedeutet ist. Die magnetische Erregung des Polschuheinsatzes wird sehr viel schwächer eingestellt als bei Verwendung des gleichen Systems in der Objektstufe (etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ der sonstigen Amperewindungszahl), außerdem wird die Objektpatrone mit Hilfe eines Verlängerungsstückes vom Linsenschwerpunkt entfernt, damit die Objektebene trotz der stark verlängerten Brennweite in der Nähe des Strahlenschnittpunktes bleibt. Die relativ schwache Erregung des Polschuheinsatzes ist zweckmäßig, um hier den Fall der kurzen Linse zu verwirklichen. Auf diese Weise ist vermieden, daß hinter dem Objekt noch ein merkbarer Anteil des abklingenden Linsenfeldes liegt, der den Maßstab im Beugungsdiagramm verändern würde. Etwa bei der in Fig. 1 gezeichneten Lage der Objektebene gegenüber dem Strahlengang gelingt es einerseits ohne Aperturblende eine ausreichende verzerrungsfreie schatten-

¹⁾ M. v. Ardenne, Phys. ZS. **43**, 11, 1942. — ²⁾ Vgl. die Schnittzeichnung bei M. von Ardenne, ZS. f. Phys. **117**, 657, 1941.

mikroskopische Abbildung des ganzen Präparates, d. h. ein Übersichtsbild zu erhalten, und andererseits mit Aperturblende sehr kleine Durchtrittsflächen der Sonde in der Objektebene herbeizuführen. Wird bei dem Blendwechsel darauf geachtet, daß Strahlengang und magnetische Erregung unverändert bleiben, so ergeben die Koordinaten der Durchstoßpunkte in den Beugungsdiagrammen, wie aus dem Strahlengang in Fig. 1 hervorgeht,

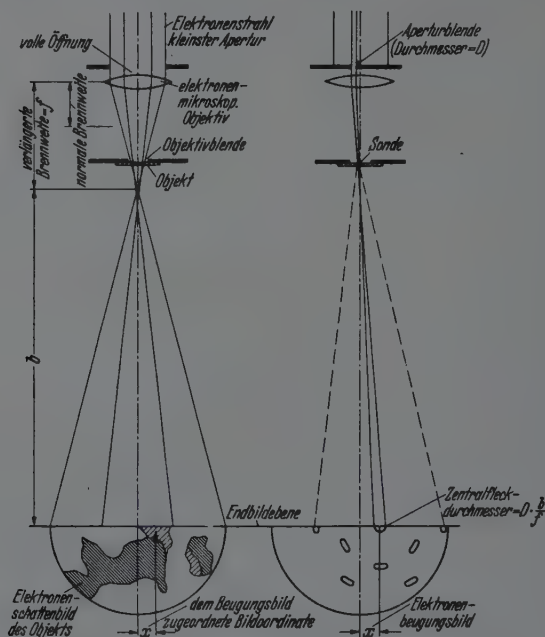


Fig. 1. Zur Feinstrahlbeugung im Universal-Elektronenmikroskop.

unmittelbar die Orte der Sonden im Übersichtsbild. Werden also Übersichtsbild und Beugungsdiagramm übereinandergelegt (eine mitphotographierte Markierung im Bildfenster der Reihenbildkamera erleichtert die richtige Justierung), so entspricht die Lage des Durchstoßpunktes genau der Sondenlage im Übersichtsbild. Häufig genügt es nicht, nachträglich die bei durchgeführten Aufnahmen gegebenen Sondenorte zu kennen, sondern man wünscht Beugungsdiagramme mit ganz bestimmten Sondenorten vorzunehmen (z. B. wenn es sich darum handelt, die Inhomogenitäten im Feinbau einer Faser zu studieren.) In solchen Fällen empfiehlt es sich, zunächst das Über-

sichtsbild auf dem Kameraleuchtschirm sich anzusehen und mit Hilfe einer Zeigervorrichtung (z. B. durch einen von außen verstellbaren Lichtpunkt) die interessierende Stelle des Präparates zu markieren. Anschließend wird die Aperturblende so justiert, daß der gut sichtbare Durchstoßpunkt genau auf den vorher markierten Punkt gelegt wird.

Wir sehen, daß die in der vorausgegangenen Arbeit gestellte Aufgabe durch die heute beschriebene Arbeitsweise sehr einfach gelöst wird. Der Grundgedanke der früheren Anordnung, die *Einschaltung einer kurzbrennweitigen Elektronenlinse am Ort der zweiten Blende der Beugungsapertur und die hierdurch bewirkte elektronenoptische Verringerung dieses Blendquerschnitts in der Objektebene* ist erhalten geblieben. Diesem Prinzip verdankt die Anordnung ihre noch relativ hohe Strahlintensität, die meistens sogar für eine visuelle Beobachtung der Feinstrahlbeugungsdiagramme ausreichte.

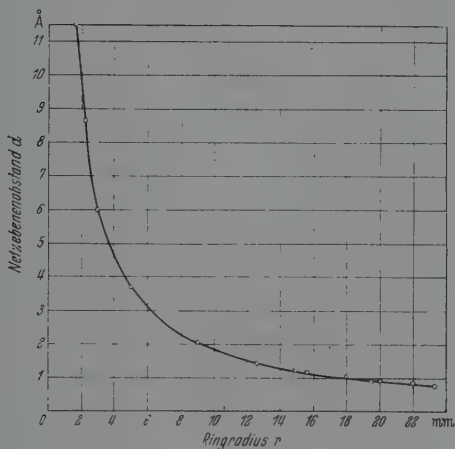


Fig. 2. Netzebenenabstand d als Funktion des Interferenzring-Radius r auf der Schumann-Platte im Universal-Elektronenmikroskop bei 140 kV Betriebsspannung.

II. Praktische Ergebnisse an einem Blattgoldpräparat. Eine Reihe Beugungsdiagramme wurde mit etwa 140 kV von einem Blattgoldpräparat hergestellt, dessen eine Seite so dick war, daß sie mit Elektronen der benutzten Geschwindigkeit nicht mehr durchstrahlt werden konnte. Die genannte, für Beugungsdiagramme ungewöhnlich hohe Strahlspannung ist notwendig, wenn man auch die Interferenzen der höheren Ordnungen mit auf die Platte aufnehmen will, weil das Format der Reihenkamera auf 45×30 mm begrenzt ist. Auch bei dieser Spannung genügt der registrierbare

Beugungswinkel nur dann, wenn die Durchstoßpunkte in eine etwas exzentrische Lage gegenüber dem Format gebracht werden. Wie die Fig. 2 veranschaulicht, ist es unter diesen Bedingungen möglich, die Reflexe von Kristallgitterebenen zu registrieren, deren Abstände in dem



Fig. 3. Elektronenbeugungsdiagramm des ganzen in der folgenden Aufnahme abgebildeten Präparates (Lichtoptisch $2,5\times$ vergrößert).

Intervall zwischen $0,8$ und 10 \AA liegen. Hierbei ist angenommen worden, daß der kleinste noch ohne erheblichen prozentualen Fehler vermeßbare Interferenzring etwa 2 mm Radius und der größte, bei etwas exzentrischer Lage des Primärflecks gegenüber der Plattenmitte zumindest noch teilweise abbildbare Debye-Scherrer-Kreis höchstens 23 mm Radius haben darf. Die hohe Spannung, die bis zu 220 kV gesteigert werden kann, bringt den

großen Vorteil mit sich, daß noch von relativ dicken Präparaten gute Beugungsdiagramme erhalten werden.

Fig. 3 zeigt zunächst ein *Beugungsdiagramm von der ganzen Präparatfläche*. Dies Diagramm wurde erhalten ohne magnetische Erregung des

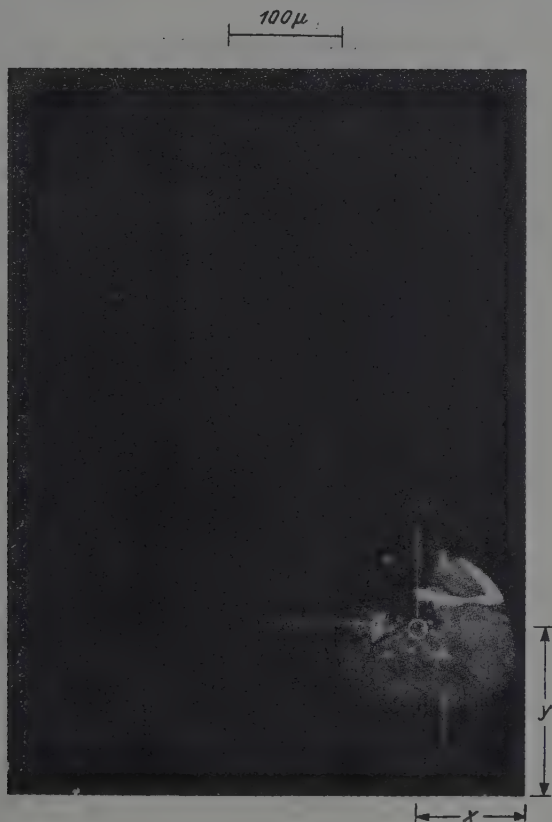


Fig. 4. Elektronenmikroskopisches Übersichtsbild eines Blattgoldpräparates mit Rissen und einem Bereich wesentlich höherer Dichte. Die Strahlabmessungen und Ursprungsorte der drei folgenden Diagramme sind mit eingezeichnet.

Polschuheinsatzes und bei herausgedrehter Blendzunge. Das *Übersichtsbild* dieses Präparates, das nach Einschaltung der magnetischen Erregung auf dem Leuchtschirm sichtbar wurde, ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wir sehen links oben den nicht durchstrahlten Teil und weiter, daß die Goldfolie teilweise gerissen ist. Die bei den Versuchen benutzte Blendzunge des

Polschuheinsatzes gestattet den Übergang auf Blenden von 70, 30 und 5 μ . Diesen Werten entsprechen bei der eingestellten elektronenoptischen Querschnittsverringering von etwa 5 : 1 Sondendurchmesser in der Objektivenebene von 15, 6 und 1 μ . Durch Eindrehen der Blendzunge geht das Übersichtsbild

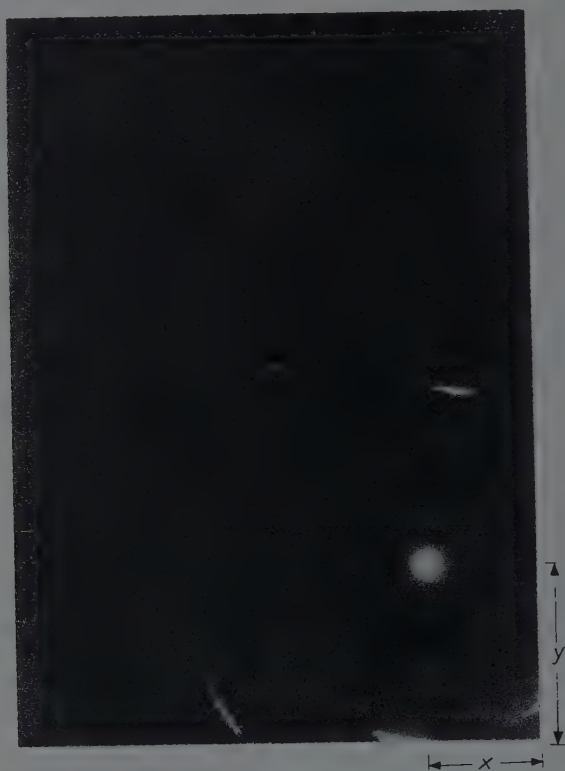


Fig. 5. Beugungsdiagramm mit 15 μ -Strahldurchmesser.

in ein Beugungsdiagramm über. Ein Beugungsdiagramm von 15 μ Strahldurchmesser zeigt Fig. 5, ein weiteres Diagramm mit 6 μ Strahldurchmesser Fig. 6 und ein *Feinstrahldiagramm* mit 1 μ Strahldurchmesser Fig. 7. Wir sehen in Übereinstimmung mit Feinstrahldiagrammen an Goldfolien von H. Boersch¹⁾, daß die Verringerung des Strahlquerschnitts eine Verringerung der Ausdehnung der Segmente auf den Debye-Scherrer-Ringen

¹⁾ H. Boersch, ZS. f. Phys. **116**. 469, 1940.

bewirkt. Auch bei der mit $5\ \mu$ Strahldurchmesser erzielten Feinstrahl-aufnahme von Boersch ist ebenso wie bei der $6\ \mu$ -Aufnahme Fig. 6 noch deutlich die Zusammensetzung der Segmente aus vielen einzelnen Punkten zu sehen. Erst bei dem Diagramm Fig. 7 mit $1\ \mu$ Strahldurchmesser ergibt

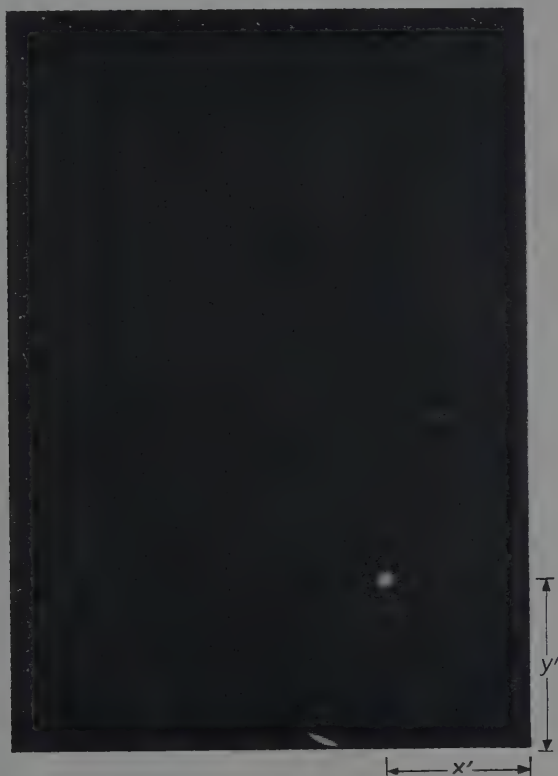


Fig. 6. Beugungsdiagramm von Blattgold mit $6\ \mu$ -Strahldurchmesser.

sich ein Punktdiagramm der Goldfolie, d. h. der Strahldurchmesser ist nunmehr von der Größenordnung des Querschnittes der einzelnen Kristallite in der Goldfolie. Der Strahldurchmesser von $1\ \mu$ stellt sicher noch nicht die untere Grenze für die praktische Durchführung dar, denn aus der angegebenen Belichtungszeit geht hervor, daß eine weitere Verkleinerung des SONDENDURCHMESSERS, die bei unveränderter Brechkraft der Optik auf Kosten der Belichtungszeit gehen würde, durchaus möglich ist.

Die den Aufnahmen Fig. 5—7 zugeordneten Orte und Durchmesser der Sonden sind in das Übersichtsbild Fig. 4 mit eingezeichnet. Nur das Diagramm Fig. 5 zeigt einen komplizierteren Charakter. Die dieser Auf-



Fig. 7. Feinstrahl-Begungsdiagramm von Blattgold mit $1\ \mu$ -Strahldurchmesser. (Einkristall-Diagramm. Zwei der Gitterreflexpunkte markiert. 140 kV. Belichtungszeit 10 sec. Aufnahme v. Ardenne).

nahme zugrunde liegende Sondenlage ($15\ \mu$ in Fig. 4) läßt erkennen, daß nur bei dieser Aufnahme auch größere Präparatdichten innerhalb des Strahlquerschnittes liegen.

Recht eindrucksvoll ist die Abtastung von Präparaten während der Leuchtschirmbeobachtung. Trotz des feinen Strahlquerschnittes genügt die Intensität, um deutlich das wechselnde Aufblitzen der verschiedenen

Reflexe bei der Bewegung der Sonde über dem Blattgoldpräparat erkennen zu lassen.

III. Feinstrahlbeugungsversuche an organischen Präparaten. Die Feinstrahlmethode nach von Ardenne, deren praktische Durchführbarkeit die obengebrachten Aufnahmen von einer Goldfolie erwiesen haben, wird sich überall dort als ein besonders geeignetes Untersuchungsverfahren auf dem Gebiete der Strukturforschung anwenden lassen, wo man es mit Stoffen zu tun hat, welche einen heterogenen gittermäßigen Aufbau zeigen, und bei denen die bisher gebräuchlichen Elektronen- und Röntgenbeugungsmethoden noch nicht ausreichen, um die Inhomogenitäten im Gitterbau kleinster Bereiche messend zu verfolgen. In noch viel stärkerem Maße als bei Metallen — z. B. Legierungen — ist eine vom Volumenelement zu Volumenelement wechselnde Struktur bei den hochpolymeren organischen Verbindungen, insbesondere der Cellulose und ihren Derivaten zu erwarten. Wie die Arbeiten von Frey-Wyssling, Hermans und Kratky¹⁾ ergeben haben, sind diese Stoffe nur teilweise kristallin, entsprechend einem dreidimensional-periodischen (gittermäßigen) Ordnungszustand der Atome, und die Kristallite sind außerdem mit Baufehlern behaftet, indem die fadenförmigen Moleküle nicht auf ihrer ganzen Länge gitterartig untereinander verknüpft (eingeschnappt) sind, sondern stellenweise bzw. an den Enden fransenartig nebeneinander liegen. Nach diesen, von dem Meyerschen Modell²⁾ sehr stark abweichenden Vorstellungen wechseln in einer Faser kristalline Bereiche mit amorphen Gebieten ab, deren Dimensionen aber viel zu gering sind, als daß man etwa einen einzelnen Kristalliten herausgreifen und seinen strukturellen Aufbau mit Hilfe der üblichen Elektronen- oder Röntgenuntersuchungsmethoden studieren könnte.

Gegenüber diesen Verfahren hat die Feinstrahlbeugungsmethode den Vorteil, daß man damit Gitterstrukturen von Teilchen bestimmen kann, deren Volumen um viele Größenordnungen kleiner ist, als man sie sonst für eine Strukturanalyse benötigt. Sie kann daher, wie die zweitgenannten Verfasser zu betonen wünschen, zur Zeit als eines der besten Hilfsmittel bei der Klärung des feinstrukturellen Aufbaues von Faserstoffen angesprochen werden.

Im folgenden sind einige erstmalig hergestellte Feinstrahldiagramme von Substanzen, die für die Faserchemie wichtig sind, wiedergegeben. Fig. 8 zeigt rechts das Feinstrahlbeugungsbild eines Nitrocellulosefilms.

¹⁾ O. Kratky, ZS. f. angew. Chemie **53**, 153, 1940. Siehe hier auch weitere Literaturangaben. — ²⁾ K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, ZS. f. Elektrochem. **47**, 353, 1941.

Es enthält ebenso wie das Grobstrahlendiagramm ziemlich scharfe und völlig homogene Interferenzringe, die darauf schließen lassen, daß an der angestrahlten Stelle im Präparat die Nitrocellulosekristallite erheblich kleiner waren als $2\ \mu$ (Querschnitt des primären Feinstrahlbündels).

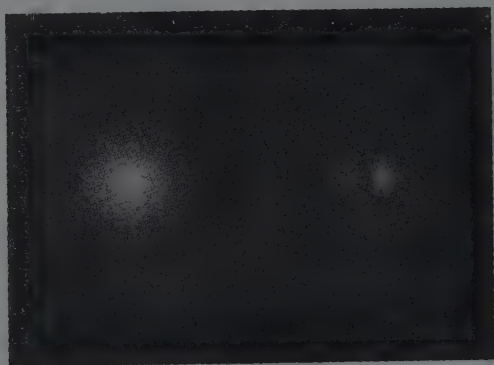


Fig. 8. Nitrocellulose, links: Grobstrahl-Diagramm, rechts: Feinstrahl-Beugungsbild ($2\ \mu$ Sondendurchmesser).

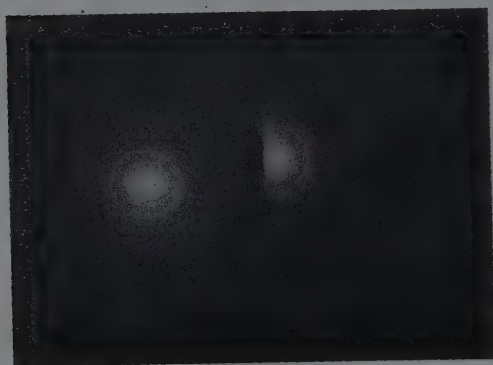


Fig. 9. Poly- ϵ -Aminocapronsäure, links: Grobstrahl-Beugungsdiagramm, rechts: Feinstrahlaufnahme ($2\ \mu$ Sondendurchmesser).

Das gleiche Ergebnis wurde auch bei polymerisierter ϵ -Aminocapronsäure gefunden (Fig. 9), dem Ausgangsmaterial für viele vollsynthetische Faserprodukte. Es stellt eine gute Bestätigung der Vorstellungen dar, welche sich die Chemiker von der Größe der kristallinen Bereiche bei der-

artigen Polyamiden machen (siehe unten). Aus dem Auftreten homogener Interferenzringe bei einer primär angestrahlten Präparatfläche mit $2\ \mu$ Durchmesser kann man nämlich schließen, daß die Gitterblöckchen kaum größer als $100\ \text{\AA}$ in einer Richtung des Raumes sein dürfen¹⁾. Das deckt

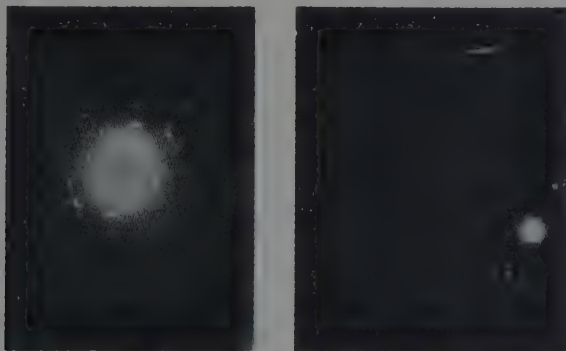


Fig. 10. Monomere ϵ -Aminocapronsäure, links: Grobstrahl-Beugungsdiagramm rechts: Feinstrahl-Beugungsbild ($15\ \mu$ Sonden-durchmesser).

sich aber gut mit den Angaben von Fuller, Baker und Pape²⁾, welche geordnete Gebiete von der Ausdehnung wenigstens mehrerer „chemischer Einheiten“ bei Polyhexamethylenadipinsäureamid und Polyhexamethylen-sebacinsäureamid annehmen.

¹⁾ Man kann die Größe der kristallinen Bereiche in folgender Weise abschätzen: Der Flächeninhalt eines Kreises von $2\ \mu$ Durchmesser beträgt in \AA -Einheiten $\pi \cdot 10^8\ \text{\AA}^2 \approx 3 \cdot 10^8\ \text{\AA}^2$. Nimmt man an, daß 3000 Einzelreflexe, d. h. 3000 Kristallite genügen würden, um einen homogenen Debye-Scherrer-Ring auf der Schumann-Platte zu erzeugen und daß ferner jedes 10. Teilchen sich in reflexionsfähiger Lage befindet, so wären in der Folie insgesamt $3 \cdot 10^4$ Teilchen vorhanden. Setzt man der Einfachheit halber außerdem noch voraus, daß alle Kristallite gleich groß sind und senkrecht zur Durchstrahlrichtung quadratischen Querschnitt mit der Kantenlänge $x\ \text{\AA}$ besitzen, so läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$3 \cdot 10^4 \cdot x^2 = 3 \cdot 10^8.$$

Hieraus folgt:

$$x = 10^2\ \text{\AA},$$

d. h. die Teilchengröße ist in der Folienebene von der Größenordnung $100\ \text{\AA}$. Das stimmt gut mit Berechnungen von Kirchner überein, der die gleichen Annahmen für $0,1\ \text{mm}$ Strahlquerschnitt gemacht hat und dementsprechend zu einer oberen Grenze der Teilchengröße kam, die eine Zehnerpotenz höher lag als in unserem Falle (vgl. Kirchner, Ergebnisse der techn. Röntgenkunde, IV, S. 169). — ²⁾ C. S. Fuller, W. O. Baker u. N. R. Pape, Amer. chem. Soc. 62, 3275–81, 1940.

Im Gegensatz hierzu neigt die monomere ϵ -Aminocapronsäure zur Bildung ausgesprochen grober Kristallite. Dampft man z. B. einen Tropfen einer stark verdünnten Lösung auf einer über die Bohrung des Objektträgers gelegten Kollodiumfolie ein, so läßt sich von der auskristallisierten Substanz ein Elektronenbeugungsdiagramm erhalten, wie es in Fig. 10, links, dargestellt ist. Es unterscheidet sich von dem Grobstrahlendiagramm des polymerisierten Produktes zunächst in der Lage und Anzahl der Interferenzringe, was auf eine verschiedenartige Gitterstruktur der beiden Stoffe zurückgeführt werden muß. Das Wesentliche in diesem Falle aber ist,



Fig. 11. Polystyrol, links: Grobstrahl-Beugungsdiagramm. rechts: Feinstrahl-Beugungsbild (2μ Sondendurchmesser).

daß bei der monomeren Verbindung die einzelnen Debye-Scherrer-Ringe nicht mehr völlig homogen erscheinen, sondern infolge der grobkristallinen Beschaffenheit des Präparates teilweise in einzelnen Interferenzpunkten aufgelöst sind. Engt man nunmehr durch Betätigen der Aperturblende (vgl. Fig. 1) den Durchmesser des primär auftreffenden Elektronenbündels auf 15μ ein, so erhält man das in Fig. 10 rechts wiedergegebene Feinstrahl-Beugungsdiagramm. Es weist, obwohl hier noch nicht annähernd der Minimalwert für den Querschnitt der Elektronensonde erreicht ist, nur einige, wenige verstreut liegende Reflexe auf. Das für ein Debye-Scherrer-Diagramm so charakteristische Bild der konzentrisch angeordneten Ringe ist dagegen völlig verloren gegangen, weil die Sonde nicht mehr auf ein Haufwerk regellos orientierter Kriställchen gerichtet ist, sondern bloß auf einzelne Individuen, deren Querschnitt nicht mehr klein ist gegenüber demjenigen des Elektronenbündels.

Zum Schluß sei noch das Beugungsbild von Polystyrol erwähnt. Auch hier sind wieder diffuse Flüssigkeitsringe, die Merkmale des amorphen Zustandes, zu erkennen. Eine Auflösung der Débye-Scherrer-Ringe in einzelne Interferenzpunkten ist in diesem Falle nicht zu erwarten.

Es ist beabsichtigt, diese Feinstrahlbeugungsversuche, die bisher nur an Folien vorgenommen wurden, auch auf Fasern auszudehnen, und wir hoffen, über das Ergebnis eingehenderer Arbeiten bald berichten zu können.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie, Herrn Prof. P. Thiessen, ist der erstgenannte Verfasser für wertvolle Anregungen dankbar. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die den Bau des 200 kV-Universal-Elektronenmikroskops entscheidend gefördert hat, ist der gleiche Verfasser ebenfalls sehr verpflichtet. Dem Direktor des Forschungslaboratoriums des Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, Herrn Dr. E. Franz, möchten die beiden letztgenannten Verfasser auch an dieser Stelle für das rege, dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse ihren Dank aussprechen.

Zur Brennfleckbildung beim Lichtbogen.

Von W. Weizel in Bonn und R. Rompe in Berlin.

(Eingegangen am 27. März 1942.)

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte, ergibt sich der niedrige Wert des Kathodenfalles im Bogen durch die Querkontraktion des Bogens in der Nähe der Kathodenoberfläche, als Auswirkung des Minimumsprinzipes. Im folgenden wird gezeigt, daß die Berücksichtigung der radialen Ausdehnung des Bogenansatzes und der über den Querschnitt ungleichförmigen thermischen und elektrischen Verhältnisse genügen, um die Kontraktion des Bogenansatzes und damit die Absenkung der benötigten Spannung auf den Betrag des Kathodenfalles verständlich zu machen.

Eines der schwierigsten Probleme, das der Lichtbogen bietet, ist der Stromtransport in der Schicht unmittelbar vor der Kathode. Hierfür sind drei voneinander verschiedene Auffassungen entwickelt worden. Nach der thermischen Theorie soll der Strom an der Kathode durch Glühelektronen gedeckt werden. Die für ihre Emission notwendige Energie soll aus dem Kathodenfall stammen und der Kathode durch die positiven Ionen zugeführt werden. Sodann gibt es die Feldbogentheorie, nach der die Kathode unter dem Einfluß der infolge der Ionenraumladung sich ausbildenden hohen Feldstärke auch in kaltem Zustand eine genügende Anzahl von Elektronen emittieren soll, um den Strom zu transportieren. Schließlich haben wir kürzlich¹⁾ einen Gedanken von Slepian, der ziemlich in Vergessenheit geraten war, aufgegriffen und versucht, darauf eine Theorie der Bogenkathode zu begründen. Nach Slepian soll der Strom an der Kathode überhaupt nicht wesentlich durch Elektronen, die von der Kathode herkommen, sondern durch Ionen, die aus dem Plasma einwandern, transportiert werden²⁾.

¹⁾ W. Weizel, R. Rompe u. M. Schön, ZS. f. Phys. 115, 179, 1940 (im folgenden mit I bezeichnet). — ²⁾ Die quantitative Behandlung dieser Vorstellung ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die Trägerkonzentration im Bogenplasma einem thermischen Gleichgewicht entspricht, d. h. sich also durch die Saha-Formel aus der Temperatur berechnen läßt. Bekanntlich ist jedoch die Einstellung des thermischen Gleichgewichts in einem Plasma, welche hauptsächlich durch die Wechselwirkung der Atome mit den Elektronen hergestellt wird, an Mindestwerte von Druck und Stromdichte geknüpft. Je kleiner der Druck, desto höher muß die Stromdichte sein und damit die Elektronenkonzentration, um eine Einstellung des thermischen Gleichgewichts zu gewährleisten. Dieser Umstand kann unsere Überlegungen von vornherein für das Gebiet von Drucken von kleiner als 1 Atm. und Stromstärken unter einigen Ampere unsicher machen. Zum mindesten kann nicht ausgeschlossen werden, daß der von uns behandelte Mechanismus der kathodischen Stromleitung nicht

Das Ergebnis unserer Untersuchungen bestand nun nicht nur darin, daß wir für die kathodischen Entladungsteile des Lichtbogens einen neuen Mechanismus entwickelt haben, der der Wirklichkeit viel näher zu kommen scheint als die bisher diskutierten, sondern daß wir, was wir für ebenso wichtig halten, zu einer völligen Veränderung der bisherigen Problemstellung gelangt sind. Die thermische wie die Feldbogentheorie sah ihre Aufgabe darin, nach einer Erklärung dafür zu suchen, daß die Kathode eine ausreichende Anzahl von Elektronen emittieren kann. Bei genügender Ergiebigkeit der Kathode schien das Bogenproblem gelöst. Wir sehen das Problem nicht in der Kathodenemission, sondern in dem niedrigen Wert des Kathodenfalls und haben gezeigt, daß trotz großer Emission, ob thermisch oder durch Feldemission erklärt, der Kathodenfall immer um eine Größenordnung höher herauskommt, als er in Wirklichkeit ist. Auch eine Durchrechnung des Slepjanschen Vorschlags führt zunächst auf diesen zu hohen Wert des Kathodenfalls.

Vor kurzem hat Seeliger den Feldbogen nochmals durchgerechnet¹⁾ und sich unserer Auffassung angeschlossen, daß auf die Feldemission keine ausreichende Theorie der Bogenkathode begründet werden kann.

Nachdem durch unsere frühere Arbeit festgestellt wurde, daß die Emission der Kathode für die Größe des Kathodenfalls nur von untergeordneter Bedeutung ist, besteht der entscheidende Schritt zur Lösung des Problems der Bogenkathode in folgendem²⁾: Vernachlässigt man die Kathodenemission ganz, so nimmt der Kathodenfall wie auch die Dicke des Kathodenfallraums (senkrecht zur Kathodenoberfläche) mit der Stromdichte ab, solange die Fallraumdicke groß gegen die freie Weglänge ist. Hält man die Stromstärke fest, so kann also durch eine Querkontraktion der Entladung der Kathodenfall und mit ihm die Dicke des Fallraums vermindert werden, und zwar so lange, bis letzterer auf etwa eine freie Weglänge gesunken ist. Bei einer weiteren radialen Einschnürung der Entladung müßte die Fallraumdicke unter eine freie Weglänge sinken und der Spannungsbedarf wieder ansteigen.

der einzige mögliche ist. — Es sind gerade in dieser Hinsicht vor einiger Zeit sehr interessante Beobachtungen von Seeliger, Becken und Sommermeyer (O. Becken u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. **24**, 609, 1935; O. Becken u. K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **102**, 551, 1936) veröffentlicht worden, die auf eine Koexistenz mehrerer Kathodenansatzmechanismen in gewissen Bereichen der Parameter Druck, Strom und Kathodentemperatur hinweisen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Klärung dieser Beobachtungen, die bis jetzt noch aussteht, wesentliche Gesichtspunkte zum Verhalten des Bogenansatzes auch bei kleinen Drucken bringen wird.

¹⁾ R. Seeliger, Phys. ZS. **42**, 63, 1941. — ²⁾ Siehe I.

Das Minimum des Spannungsbedarfs (Kathodenfall) wird also erreicht, wenn sich die Entladung so stark einschnürt, daß das Kathodenfallgebiet die Größenordnung einer freien Weglänge annimmt und dieser Wert des Spannungsabfalls ist in vernünftiger zahlenmäßiger Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Werten des Kathodenfalls.

Hiermit ist es uns gelungen, den niederen Wert des Kathodenfalls verständlich zu machen, ohne irgendwelche Voraussetzungen über das Elektronenemissionsvermögen der Kathode zu benötigen und damit alle die aus dieser Quelle stammenden Schwierigkeiten mit einem Schlag zu beseitigen. Für noch wichtiger halten wir, daß wir eine einleuchtende Erklärung für die Entstehung des Brennflecks an der Kathode gefunden haben, der für den Lichtbogen nicht weniger charakteristisch ist als der kleine Kathodenfall. Wir möchten sogar so weit gehen, in dem Brennfleck diejenige Erscheinung zu sehen, die den Lichtbogen von anderen Entladungsformen unterscheidet. Einen kleinen Kathodenfall kann man nämlich mit Hilfe der Glühkathode auch sonst erzielen, nicht aber die hohe kathodische Stromdichte.

Daß der niedere Kathodenfall durch die Bildung des Brennflecks verursacht wird, erscheint besonders befriedigend. Der Brennfleck bildet sich gerade so aus, daß der Kathodenfall den kleinsten möglichen Wert annimmt. Damit ist das Problem auf eine Minimumsbedingung zurückgeführt, die an sich plausibel erscheint und in anderem Zusammenhang angewandt als Steenbecksches Minimumprinzip¹⁾ bekannt ist.

Wie Seeliger mit Recht bemerkt hat, ist unsere Theorie einstweilen nur qualitativ und erlaubt nur Abschätzungen. Würde die Querkontraktion nicht eintreten, so könnte man das Gebiet unmittelbar vor der Kathode durchrechnen, da für die Wärmeleitung und die Bewegung der Ionen brauchbare Ansätze zur Verfügung stehen. Gerade aus dieser Rechnung konnten wir erkennen, daß ohne die Brennfleckbildung der Kathodenfall um eine Größenordnung zu groß herauskommt und daß er durch die radiale Einschnürung verkleinert wird. Auch jenseits des minimalen Kathodenfalls, wenn die Fallraumdicke wesentlich unter eine freie Weglänge sinkt, kann man eine Rechnung ausführen. Sie zeigt, daß dann der Kathodenfall wieder steigt. Im Gebiet des Minimums selbst fehlt es an Ansätzen für die Wärmeleitung im Gas zur Kathode hin, wie auch an einem Bewegungsgesetz für die Ionen, und außerdem läßt sich das Problem nicht ohne Vernachlässigung auf ein ebenes reduzieren, sondern erfordert einen dreidimensionalen

¹⁾ M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns XIX, 1, S. 59, 1940.

Ansatz. Wir sind also nur zu einer mathematischen Formulierung nicht realisierter Entladungen gelangt, zwischen denen die wirkliche Entladung eingegrenzt ist, nicht aber zu einer mathematischen Beschreibung dieser Entladung selbst. Dagegen glauben wir den physikalischen Mechanismus, nach welchem in der Nähe der Kathode die Entladung abläuft, klar herausgearbeitet zu haben, was bisher nicht erreicht war. Hierin sehen wir das wesentliche Stück der Bogenkathodentheorie.

Leider steckt auch in unserer Auffassung noch ein Element, welches zwar sehr plausibel, aber deshalb nicht unbedingt beweiskräftig ist, nämlich das Steenbecksche Minimumprinzip.

Wir wollen uns deshalb nicht damit begnügen, die Brennfleckbildung auf das Minimum der Brennspannung zurückzuführen, sondern unabhängig davon das Zustandekommen der Kontraktion untersuchen¹⁾.

Um uns von allen nebensächlichen, die Rechnung nur erschwerenden Vorgängen frei zu machen, machen wir uns von den kathodennahen Gebieten des Lichtbogens folgendes Modell²⁾. In der Nähe der Kathode bildet die Lichtbogensäule zunächst ein Gebiet aus, das noch den Charakter einer Säule besitzt, in dem aber die Temperatur um so niedriger ist, je näher man an die Kathode herankommt. Die Eigenschaften dieses Gebietes sind wesentlich durch die Wärmeleitung zur Kathode hin bestimmt. Mit abnehmender Temperatur verringert sich die Zahl der Ladungsträger; um die Stromdichte konstant zu halten, muß sich die Feldstärke entsprechend erhöhen. Wir haben früher gezeigt, daß in Hg-Bögen auf diese Weise Temperaturen bis zu 4500° K herunter erreicht werden können. In diesem „Wärmeleitungsgebiet“ ist das Bogenplasma noch quasineutral, d. h. die Dichten der Elektronen und Ionen sind ungefähr gleich groß, die Raumladung gering und demgemäß die örtliche Änderung der Feldstärke nur mäßig. Der Strom wird hauptsächlich von den Elektronen getragen, die in Richtung auf die Anode fließen, während der Ionenstrom nur einen geringen Beitrag liefert. An dieses Gebiet schließt sich kathodenseitig eine Zone an, welche wir als Ionisationsgebiet bezeichnet haben. In ihm ist die Feldstärke schon beträchtlich (einige Volt pro freie Weglänge). In Richtung auf die Säule wandern aus dieser Zone Elektronen ab, in Richtung auf die Kathode positive Ionen. Das Ionisationsgebiet bildet den Übergang zu einem Raumladungsgebiet, dicht vor der Kathode, in welchem der Strom

¹⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck (Elektrische Gasentladungen, Bd. II, S. 74f. Berlin 1934) begründen in ganz entsprechender Weise die Anwendung des Minimumsprinzipes auf den normalen Kathodenfall der Glimmentladung.

— ²⁾ Siehe I.

zu einem großen Teil von den Ionen getragen wird. Die Raumladung ist hier bedeutend und infolgedessen wächst die Feldstärke bei Annäherung an die Kathode rapid an. In unserer früheren Arbeit (I) haben wir die drei Gebiete ausführlich diskutiert und beschränken uns jetzt im wesentlichen auf das Raumladungsgebiet.

Das Raumladungsgebiet wird nur wenig beeinflußt, wenn die Kathode Elektronen emittiert und wir vereinfachen deshalb alle Überlegungen, indem wir von der Elektronenemission ganz absehen. Wir haben dann im Raumladungsgebiet gar keine Elektronen, der Strom kann mit dem Ionenstrom einfach identifiziert werden. Ist V das Potential, \mathfrak{E} die Feldstärke, n_i die Ionendichte, T die Temperatur, κ das Wärmeleitvermögen, b die Beweglichkeit der Ionen, i die Stromdichte und ε die Dielektrizitätskonstante, so gelten die Gleichungen

$$\mathfrak{E} = - \frac{dV}{dx}, \quad (1a)$$

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_i, \quad (1b)$$

$$i = b \cdot n_i \cdot e \cdot \mathfrak{E}, \quad (1c)$$

$$\mathfrak{E} \cdot i + \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) = 0. \quad (1d)$$

Man kann sie leicht integrieren (s. I, S. 191), wobei man

$$U^5 = \frac{\pi \cdot 2^3 \cdot 5^2 \cdot \kappa^2}{3^2 \cdot \varepsilon \cdot b \cdot i^3} \cdot (T_k - T_2)^3, \quad (2a)$$

$$\xi^5 = \frac{3^2 \cdot 5^2 \cdot \kappa^2 (T_k - T_2)^3 \cdot \varepsilon \cdot b}{2^7 \pi \cdot i^3} \quad (2b)$$

erhält. Hier bedeutet T_2 die Temperatur im Ionisationsgebiet, T_k die Kathodentemperatur, ξ die Dicke des Raumladungsgebietes und $U = V_2 - V_k$ die darüber liegende Spannung.

Mit wachsender Stromdichte nehmen U und ξ ab, d. h. die Dicke der Raumladungsschicht und die über ihr liegende Spannung gehen zurück. Wir haben früher ausgesprochen, daß dieser Umstand zu einer radialen Kontraktion der Entladung führen müsse, die so weit geht, bis die Raumladungsschicht auf die Dimension einer freien Weglänge geschrumpft ist. Bei einer weiteren Kontraktion würde U wieder anwachsen, wie wir ebenfalls zeigen konnten.

Um also die Querdimensionen der Entladung und damit den Parameter der Stromdichte in den Gleichungen (1) (2) zu bestimmen, mußten wir ein Minimum für die Spannung verlangen, weil die Gleichungen (1) an sich

jeden Wert der Stromdichte erlauben. Dies rührt aber im wesentlichen von einer Vernachlässigung her. Da die Dicke der ganzen kathodischen Entladungsteile klein gegenüber dem Durchmesser des Bogenkanals ist, haben wir Temperatur, Stromdichte, Feldstärke, kurz alle Größen über den ganzen Entladungsquerschnitt konstant gesetzt und diesen als praktisch unendlich groß angesehen. Damit haben wir auf ein Bestimmungsstück der Entladung verzichtet und die Stromdichte unbestimmt gelassen. Wird die Stromdichte der in der Säule gleichgesetzt, so wird sie aus den Eigenschaften der Säule bestimmt. Dies wäre nur richtig, wenn die kathodischen Entladungsteile sich selbst indifferent gegenüber einer Veränderung der Stromdichte verhalten würden. Da dies sichtlich nicht der Fall ist, ersetzt die Minimumsforderung zunächst in der Art einer Faustregel die fehlende Bestimmungsgleichung für die Stromdichte. In Wirklichkeit ist es aber klar, daß diese dadurch bestimmt wird, daß der Entladungsquerschnitt nicht unendlich groß ist, und daß alle Größen auch von einer Radialkoordinate abhängen. Wir wollen nun zeigen, daß im vorliegenden Fall dieser Umstand ähnliche Wirkungen hervorbringt, wie sie das Minimumprinzip verlangt,

Wir denken uns also eine Entladung, die noch keine Kathodenkontraktion aufweist, und deren Radius noch gleich dem Säulenradius R sein möge. Die Stromdichte ist jetzt nicht mehr über den Querschnitt konstant, sondern nimmt von innen nach außen ab, wie dies ja schon in der Säule der Fall ist. Dies hat zur Folge, daß bei festgehaltener Dicke des Raumladungsgebietes und festgehaltenen Temperaturen T_2 und T_k das Gleichungssystem (1) nicht mehr für alle i erfüllt werden kann, sondern nur noch für einen bestimmten Wert i_0 . Die Entladung ist im Raumladungsgebiet nicht mehr stationär, sondern verändert sich mit der Zeit. Das Gleichungssystem (1) muß durch ein zeitabhängiges ersetzt werden, in welchem natürlich die drei ersten Gleichungen unverändert erscheinen, während statt der letzten

$$\mathfrak{E}_i + \frac{d}{dx} \kappa \frac{dT}{dx} = c \frac{dT}{dt}$$

zu nehmen ist. Unter c ist dabei die Wärmekapazität eines cm^3 zu verstehen. Zu jedem ξ gibt es eine bestimmte Stromdichte i_0 , für die (1 d) gilt, wenn nämlich ξ und i_0 im Zusammenhang (2 b) stehen. Ist $i < i_0$, was am Rande gilt, so ist dT/dt negativ und die Temperatur nimmt mit der Zeit ab, ist $i > i_0$, was in der Mitte zutrifft, so ist dT/dt positiv und die Temperatur steigt. Das Raumladungsgebiet eines Bogens wird also notwendig die Tendenz zeigen, sich in der Mitte zu erhitzen, und am Rande abzukühlen, d. h. sich immer mehr zu kontrahieren. Natürlich setzt sich dieser Vorgang

dann auch ein Stück weit in das Ionisationsgebiet und die eigentliche Lichtbogensäule hinein fort.

Jetzt müssen wir noch zeigen, daß der Kontraktionsvorgang zum Stillstand kommt, wenn die Raumladungszone die Dicke von etwa einer freien Weglänge erreicht hat. Noch besser zeigen wir, daß eine Expansion eintreten würde, wenn aus irgendeinem Grunde die Kontraktion zu weit gegangen wäre.

Ist das Raumladungsgebiet nur mehr eine freie Weglänge stark, so entfällt in ihm die Möglichkeit, eine Temperatur anzugeben. Es besteht vielmehr einfach ein Temperatursprung $T_2 - T_k$ über dieser Schicht. Die Gleichung (1d) fällt weg und auch (1c) gilt nicht mehr. Statt ihrer haben wir die Aussage, daß die kinetische Energie der Ionen der frei durchfallenen Spannungen entspricht, also

$$\frac{mv^2}{2} = e(V_2 - V).$$

Für die Stromdichte folgt hieraus statt (1c)

$$i = n_i e v = n_i e \sqrt{\frac{2e}{m}(V_2 - V)}.$$

Nimmt man (1a) und (1b) hinzu, so gelangt man zwanglos durch Integrieren zu der Langmuirschen Formel

$$i = \frac{\sqrt{2e/m}}{9\pi} \frac{U^{3/2}}{\xi_2},$$

aus der sich der Spannungsbedarf der Raumladungsschicht errechnet. Während für $\xi >$ freie Weglänge die Spannung mit der Stromdichte abnimmt, haben wir jetzt für $\xi <$ freie Weglänge eine Zunahme der Spannung mit der Stromdichte festgestellt.

Nun ist wieder die Stromdichte am Rand geringer als in der Mitte, weil auch die anschließende Säule in der Mitte mehr Strom als am Rande führt. Diesmal wird in der Raumladungsschicht in der Mitte mehr Spannung als am Rande verbraucht. Dies hat aber nun die Wirkung, daß im anschließenden Wärmeleitungsgebiet am Rande mehr Spannung als in der Mitte zur Verfügung steht. Die Stromleistung erhöht sich also am Rande gegenüber der Mitte und führt zu einer Erwärmung der Randzonen. Es tritt also wieder eine Expansion ein, deren Sitz allerdings nicht primär das Raumladungsgebiet, sondern diesmal das Wärmeleitungsgebiet ist¹⁾.

¹⁾ Wir setzen dabei voraus, daß die Summe der Spannungen im Raumladungs- und Wärmeleitungsgebiet über den ganzen Querschnitt als konstant angesehen werden kann und gleich E_0 , der Spannungsdifferenz zwischen Säulensrand und Kathode. — Der Fall $\xi >$ freie Weglänge kann auch nach dieser Vorstellung behandelt werden.

Die soeben angestellte Überlegung läßt sich sinngemäß auch auf die Anode übertragen. In grober Näherung kann man annehmen, daß die Stromleistung in Raumladungsgebieten von den Elektronen aufgenommen aber nicht auf die Gasatome übertragen wird. Ohne Kontraktion ist der Temperaturabfall zwischen Säulenplasma und Anode linear, das Temperaturgefälle dem Wärmestrom aus der Säule zur Anode proportional. Bei fester Temperaturdifferenz ist die Dicke der Raumladungsschicht dem Wärmestrom umgekehrt proportional (die Anode nimmt diesen Wärmestrom + Stromleistung der Elektronen im Raumladungsgebiet + Eintrittsarbeit der Elektronen auf). Da der Wärmestrom aus der Säule mit der Stromdichte in ihr wächst, ist die Spannung über dem Raumladungsgebiet um so niedriger, je höher diese ist (s. I). Schon früher haben wir aus der Minimumsforderung deshalb auf die Kontraktion an der Anode geschlossen. Nun wird in der Mitte im Raumladungsgebiet weniger Spannung als am Rand verbraucht, und im anschließenden Wärmeleitungsgebiet steht daher in der Mitte mehr Spannung zur Verfügung. Dies führt zu einer Erhitzung in der Mitte, am Rand ist dies umgekehrt. Damit entwickelt sich der Mechanismus der Kontraktion genau in der gleichen Weise wie an der Kathode.

Wir haben durch diese Überlegungen gezeigt, daß es berechtigt war, dem Lichtbogen eine Kontraktion zuzuschreiben, die das Raumladungsgebiet auf etwa eine freie Weglänge zusammendrängt. Daß ein Zustand erreicht wird, bei dem der Spannungsbedarf ungefähr ein Minimum beträgt, hat sich damit als richtig erwiesen. Trotzdem haben wir keinen Anhaltspunkt dafür gefunden, die Minimumsforderung grundsätzlich als ein den kathodischen Ansatz des Lichtbogens bestimmendes Gesetz zu verlangen. Es ist auch keineswegs gezeigt, daß die tatsächliche Einstellung des Bogens dem Minimum *genau* entspricht. Was wir deutlich sehen konnten, ist vielmehr, daß der Bogen eine Entwicklung nimmt, die auf dieses Minimum hinläuft, wenn sein Zustand noch weit von ihm entfernt ist. Es ist trotzdem sehr wohl möglich, daß die erreichte Endlage keineswegs ganz genau mit dem Minimum des Spannungsbedarfs übereinstimmt.

Die Regelflächen der Raumgitterinterferenzen und ihre wichtigsten ebenen Schnitte als Einkristalldiagrammkurven.

Von H. Seemann.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1942.)

Echte Liniendiagramme von Einkristallen (Gegensatz: Pseudolinien durch Drehverzerrung oder Spaltbündelung bei Punktdiagrammen) entstehen bei Anwendung von monochromatischen Festkristallmethoden und räumlich konvergenter oder divergenter Primärstrahlbündelung. Hierbei erfüllen entweder die Reflexstrahlen jeder Strukturfläche oder die zur Reflexion gelangenden Primärstrahlen oder beide mehr oder weniger vollständig die sogenannten Seemann-Kegel¹⁾, die bei konzentrischer Bündelung ein im Zentrum zusammenstoßendes Kegelbüschel als Bild des Kristallbaues darstellen. Wenn das Zentrum im Primärstrahlbüschel liegt (punktförmige Strahlenquelle, Punktdiaphragma), bedecken die Reflexstrahlen keine Kreiskegelmäntel, sondern spezielle Regelflächen hoher Ordnung. Der Hauptgegenstand der Arbeit ist die eingehendere Beschreibung dieser Flächen mit gewöhnlichen geometrischen Darstellungsmitteln [im Gegensatz zu der früheren Ableitung²⁾ 1930] für den Fall, daß die Spiegelung an einer einzelnen ebenen Oberfläche ohne merkliche Eindringung der Strahlen stattfindet. Die Fläche wird in Parallele zum Plückerschen Konoid-Kegelkonoid genannt. Außer den drei Leitellipsen werden achsennormale Konchoiden der achsennormalen Leitellipse (Pascalsche Schnecken und Cardioiden) nachgewiesen. Die Schnitte mit der Diagrammebene parallel zur spiegelnden Oberfläche sind axial-dilatativ gedehnte Boothsche Lemniskaten, also Quartiken. Kehrt man die Strahlenrichtung um, so bleibt das geometrische Strahlengebilde — bis auf die Richtung — unverändert stehen und das bedeutet, daß nunmehr das vorher primäre Kreiskegelbüschel als Reflexbüschel auf den Film projiziert wird und damit die analytisch unverwendbaren Quartikenkonfigurationen in Kegelschnitte verwandelt werden, ein Vorteil, der auch experimentell noch wesentlich vergrößert wird, wenn man das Zentrum in den Kristall hineinverlegt (Punktkristall), denn dann besteht das ganze Strahlengebilde nur aus Seemann-Kegeln.

1. Kegel als geometrische Orte der Reflexstrahlen bei den wichtigsten Aufnahmemethoden. Umkehrung der Strahlenrichtung. Linienförmige, fächerförmige, pyramidenförmige, monochromatische, polychromatische Primärstrahlbündel.

Diagramme von Einkristallen können mit linienförmigen Primärstrahlbündeln nur dann hergestellt werden und nur als Punktkonfigurationen, wenn die Strahlung ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum (weiße Strahlung) hat und die Gesamtanordnung unbewegt bleibt (Laue-

¹⁾ Siehe M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, S. 111. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft, 1941. — ²⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. 7, 633—648, 1930.

Friedrich). Bei Anwendung monochromatischer Strahlung muß zur Erzeugung eines Punktdiagramms ein flacher ebener Strahlenfächer mit konvergenter Strahlenrichtung benutzt werden, dessen Spitze im Kristall liegt (Seemann). Sofern der Fächer in allen Teilen gleichzeitig strahlt, muß der Kristall und der Film dabei ebenfalls in Ruhe bleiben. Wenn er durch Drehbewegung des Kristalls gegenüber einem ruhenden Linienbündel sukzessive erzeugt wird, besteht für den Film volle Bewegungsfreiheit, falls sie synchron mit der Kristalldrehung und vorteilhaft auch in gleicher Phase erfolgt, da bei diesem am häufigsten angewandten „Drehkristallverfahren“ jeder Reflexstrahl nur einen Moment aufleuchtet (Schiebold).

Ein Fächer aus „weißer“ Röntgenstrahlung projiziert bei ruhender Gesamtanordnung sein Spektrum in Gestalt schmaler Bänder an verschiedene Stellen des Diagramms. Lage und Richtung dieser Bänder stehen in sehr einfacher Beziehung zu den Strukturflächen, besonders wenn der Film eben und fest mit dem Kristall verbunden ist, denn dann sind die Streifen geradlinig und somit den Strukturflächen am ähnlichsten (Seemann). Die Abwicklungen der auf gekrümmten Filmen aufgenommenen Streifen sind Kurven höherer Ordnung¹⁾.

Bei allen gekennzeichneten Einkristall-Abbildungsverfahren mit Ausnahme des zuletzt erwähnten spielen Kegelmäntel und deren Schnitte mit der Filmfläche eine wichtige geometrisch-optische Rolle, teils als Koordinaten der Diagramme, teils als voll oder partiell mit Strahlen erfüllbare Reflexstrahlgebilde. Die bei der Projektion von Laue-Friedrich-Diagrammen vorkommenden Laue-Kegel sind kristallographische Ortskegel, die nur mit wenigen reellen Reflexlinienbündeln besetzt sind. Letztere sind polychromatisch. Die Ortskegel gleicher Wellenlänge liegen sämtlich coaxial mit der Hauptachse des Diagramms, die Laue-Kegel nicht.

Die hier zunächst zu besprechenden Reflexkegel, die vom Verfasser seit 1917²⁾ in zahlreichen Anwendungsarten geometrisch und praktisch behandelt wurden, sind Orte monochromatischer Reflexstrahlen, die sich nach Belieben mit Strahlen erfüllen lassen. Wenn man sie auf dem ganzen Umfang eines mathematischen Halbkegels realisiert, ist jede Erzeugende in beiden Richtungen je einmal mit optischen Strahlen durchflutet. Primärstrahlkegel und Reflexkegel bedecken sich in dem Halbkegel. Dieser Fall ist der Kikuchi-Kossel-Fall (1928 bzw. 1935). Der vom Verfasser bei Auf-

¹⁾ Ausführliche Behandlung dieser Strahlengang-Systematik mit zahlreichen Musterdiagrammen ist an anderer Stelle im Druck. — ²⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. 53, 461—491, 1917; 6, 793—823, 1930; Phys. ZS. 20, 169—175, 1919; 41, 365—380, 1940.

findung dieser Kegel schon 1917 eingeschlagene und geometrisch dargestellte Weg ist der, die Halbkugel höchstens zur Hälfte ihres Mantels mit Primärstrahlen zu belegen, die zur Spitze hin gerichtet sind. Dann treten die Reflexstrahlen auf der anderen Mantelhälfte des gleichen Halbkugels symmetrisch zur Achse aus und überlagern sich daher den Primärstrahlen nicht, wie es bei den Kikuchi-Kossel-Diagrammen aus diesen geometrischen Gründen unvermeidlich ist¹⁾. Es ist dabei unwesentlich, ob der Primärstrahlweg nur 10000 Atomabstände lang ist und der Reflexstrahlweg 10 cm beträgt, oder umgekehrt, oder ob beide von derselben Größenordnung sind, ein kristallographischer oder geometrischer Unterschied dieser Kegel hinsichtlich ihrer eben beschriebenen Eigenschaften besteht nicht. Über den Interferenzvorgang in dem Raumgitterelement, das ihre physikalische Spitze bildet, sagen sie nichts aus. Sie mögen daher zur Unterscheidung von Laue-Kegeln und Streukegeln (Kegelkörper mit unscharfer Begrenzung) Seemann-Kegel genannt werden²⁾, da „Reflexkegel“ oder „Interferenzkegel“, wie oben gezeigt, vieldeutig ist und „monochromatische Kegel gleichen Glanzwinkels“ zu lang wäre. Außerdem haben sie nicht immer Rotationskegelform, sondern auch die von Kegelkonoiden, was zu beweisen die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit ist. Daß auch die strengen Kegel praktisch endliche Manteldicke und etwas unscharfe Begrenzung haben, darf bei der Beurteilung aller Effekte von der Art der Kikuchi-Kossel-Erscheinung nicht unberücksichtigt bleiben.

Wie sich aus den beschriebenen Strahlenbelegungsbedingungen ergibt, braucht die Strahlenquelle zur Erzeugung einer Schnittkurve des Seemann-Kegels auf dem Diagramm nur die Größe und Form einer Schnittkurve desselben Kegels mit der Fläche der Strahlenquelle zu haben. Daraus ergibt sich, daß eine sehr schmale geradlinige Strahlenquelle, etwa ein Spalt, aus dem beliebig schiefe bzw. diffuse Strahlen austreten, jeden Seemann-Kegel in höchstens 2 Punkten schneiden und demnach nur zwei Reflexstrahlen auf der anderen Seite des Kegelmantels hervorrufen kann. Da eine solche Strahlenquelle mit dem punktförmigen Kristall von selbst einen ebenen Strahlenfächer bildet und alle übrigen Seemann-Kegel des gleichen Kristalls mit ihren Spitzen in diesem Punkt stehen, können von jedem Kegel höchstens zwei (monochromatische!) Reflexstrahlen ihre erzeugende Strukturfläche durch zwei Punkte auf dem Diagramm abbilden, wie oben behauptet.

¹⁾ Der Überlagerungsanteil der Primärstrahlung bei letzteren Aufnahmen läßt sich kaum unter 75% herabdrücken, da ja auch noch die diffus gestreute Primärstrahlung hinzukommt. — ²⁾ Siehe M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, S. 111. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft; 1941.

Hiermit dürfte der Unterschied der monochromatischen Seemann-Punkt-diagramme mit den polychromatischen Laue-Friedrich-Punkt-diagrammen und deren optisch nicht realisierbaren Ortskegeln hinreichend klargestellt sein.

Auf den „Drehkristall-Punktdiagrammen“ treten Schnittkurven von Seemann-Kegeln nicht auf, da der Kristall, wie der Name sagt, während der Erzeugung des ebenen Primärstrahl-Fächerbündels gegenüber dem Film gedreht wird und mit ihm die fest an ihn gebundenen Seemann-Kegel.

Die Erzeugung von Kegelschnittkurven von Einkristallen, d. h. von echten (kontinuierlichen) Spektrallinien¹⁾ kann nach Obigem nur erreicht werden durch Anschneiden von Seemann-Kegeln mit flächenförmigen Strahlenquellen. Diese zweidimensionale Erweiterung der spaltförmigen Strahlenquelle darf aber wegen der erwähnten Gefahr der doppelten Belegung der Mantellinien der Kegel nicht weit getrieben werden. Geschlossene Kegelschnitte auf den Diagrammen können aber dadurch erzielt werden, daß man die Strahlenfläche während der photographischen Aufnahme durch seitliche Bewegung vergrößert, am besten durch Rotation in Spiralbahnen, und durch mitbewegte Blenden die Doppelbelegung der Kegelseitenlinien verhindert. Mit dem gleichen Hilfsmittel kann man auch eine bestimmte kristallographische Auswahl der zur Projektion auf den Film freigegebenen Kegel treffen, z. B. nach Zonen. Dadurch wird auch die Befreiung der Diagramme von diffus gestreuter Primärstrahlung beträchtlich gefördert und Aufnahmen von großer Klarheit und Einfachheit erzielt.

Die Gesamtheit der auf den zahlreichen Strukturflächen senkrecht stehenden Seemann-Kegel bildet ein Kegelbüschel, das als interferenz-optisches Bild des Punktgitters aufgefaßt werden kann und mathematisch unschwer zu behandeln ist²⁾. Hierin liegt das Problem und die Bedeutung der Kegelgeometrie. Dieses räumliche Bild wird noch weiter verfeinert durch die Vervielfachung der Kegel um jede Strukturflächennormale als Achse infolge der Interferenz in höheren Ordnungen. Auf jeder Kegelachse sitzen mehrere monochromatische Seemann-Kegel verschiedener Öffnung, deren Winkel durch die Braggsche Gleichung geregelt werden. Diese Winkel sind das Maß der Gitterkonstante der zugehörigen Strukturfläche. Je größer die Öffnungswinkel, desto größer ist die Gitterkonstante.

¹⁾ Debye-Scherrer-Hull-Aufnahmen bestehen zwar aus Kegelschnittkurven monochromatischer Strahlen, aber diese bilden sich durch oft sehr unvollkommene Verschmelzung von Reflexpunkten der Einzelkriställchen, die alle verschiedene Lage haben. — ²⁾ H. Seemann, Phys. ZS. 41, 365—380, 1940.

Bisher war der Kristall in Punktform an der Spitze des Seemann-Kegels liegend angenommen worden, weil diese Anordnung die einfachste ist und schon 1916 mit der Bezeichnung „röntgenspektroskopische Methoden ohne Spalt“¹⁾ zur Herstellung von Kegeldiagrammen gedient hatte. Nur eine dieser Anordnungen, die Schneidenmethode, ist in die Lehrbücher aufgenommen worden. Die Spitzenlage ist aber nicht immer die günstigste. Die Kegel sind nach Form und Lage noch genauer definiert, wenn man die Spitzen in eine Feinlochblende verlegt. Das geschieht automatisch, wenn man z. B. eine völlig diffuse Strahlung auf ein beliebig großes und beliebig geformtes Einkristallstück fallen läßt und die Feinlochblende in solcher Lage zum Kristall fest aufstellt, daß nur die reflektierten Strahlen durch das Loch hindurch auf den Photofilm gelangen können, wenn man also die auch heute noch wenig bekannte Lochkamera- oder Fenstermethode des Verfassers anwendet, denn dann bilden die Reflexstrahlen hinter der Feinlochblende dasselbe Kegelbüschel, als wenn nur ein punktförmiges reflektierendes Kristallelement ohne Blende zur Wirkung gekommen wäre. Auch beliebige Translation des Kristalls gegenüber der fest gedachten Blende und dem mit ihr fest verbundenen Film ändert nichts an dem Kegelbüschel und somit auch nichts an der Kegelschnittkonfiguration des Diagramms einschließlich der absoluten Größe, wie weiter unten ausführlich bewiesen wird.

2. Ableitung der Regelfläche als schiefe Reflexstrahlenfläche eines Rotationskegels. *Paroptrische Spiegelung. Umkehrung des Strahlenganges.*

Diese vorteilhaften Verhältnisse der Lochkamera-Anordnung ändern sich aber von Grund aus, wenn man den Strahlengang umkehrt, d. h. die diffusen Primärstrahlen zuerst durch die Lochblende zu einem Büschel schnürt und dieses Büschel auf den Kristall und von dort auf den Film fallen läßt, so daß Strahlenfläche und Projektionsfläche vertauscht sind. Schon der einfachste Fall dieser Art, die Spiegelung des Büschels an der Oberfläche einer einzigen streng ebenen Spaltfläche des Kristalls — statt wie im umgekehrten Fall beliebig viele Flächen und im beliebig tiefen Innern — führt zu komplizierten Regelflächen an Stelle der Rotationskegelmäntel und somit zu Schnittkurven höherer Ordnung mit den Filmen. Das Verfahren ist in Fig. 3 bis 6 dargestellt und hat (l. c. 1930) die Bezeichnung Weitwinkelverfahren bekommen, weil es mit Rücksicht auf die kleinsten vorkommenden Glanzwinkel darauf berechnet ist, sehr weit geöffnete Seemann-Kegel auf der mindestens handtellergroßen Kristallfläche und dem noch größeren Film aufzufangen.

¹⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. 49, 470—480, 1916.

Obwohl diese höheren Kurvenkonfigurationen zur praktischen Kristallanalyse nicht nur wegen der höchst selten erfüllbaren Größenanforderung an den Kristall, sondern auch wegen der mathematisch unvergleichlich schwierigeren Behandlung gegenüber den normalen Kegelschnitt-Langliniendiagrammen kaum in Frage kommen, mögen sie hier im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit bei feinen interferenzoptischen Messungen an nicht extrem kleinen Kristallbereichen nochmals in elementarer Darstellung beschrieben werden, da die vor 12 Jahren zusammen mit den ersten Diagrammen dieser Art gegebenen Ableitungen¹⁾ vielleicht wegen der für Geübte berechneten Anwendung von Methoden der darstellenden Geometrie in textlich knapper Form unbeachtet blieben.

Wir stellen uns den Kristall $XYZM$ der Fig. 1 bis 3, nur aus einer parallel XY normal zur Zeichenebene liegenden Strukturfläche bestehend, vor. Er wird einmal so undurchlässig gedacht, daß er bei Bestrahlung von oben nur an seiner Oberfläche XY reflektiert, darauf so durchlässig, daß er in seiner ganzen Tiefe leicht durchdrungen wird und aus dem ganzen Volumen heraus kräftig nach außen (oben) spiegelt, und drittens wird in ihm eine schiefe Ebene A_1T in Fig. 2 und XZ in Fig. 3 betrachtet, die wiederum undurchlässig und etwa durch Abschleifen des Kristalls von oben her freigelegt zu denken ist. Betrachtet man nunmehr diese schief liegende Fläche als eigentliche Kristalloberfläche und $XYZM$ nur als Koordinatensystem der Strukturfläche, so hat man den für die Vorstellung wichtigen Vorteil, daß die Achse der aufzufindenden Strahlenflächen, die durch F hindurchgeht, in den Figuren die aufrecht stehende Koordinatenachse ist. Daß sie in der früheren Darstellung²⁾ schräg lag, störte die Anschaulichkeit bei der Aufspannung der gesuchten Regelfläche empfindlich, hatte aber bei der später notwendigen Orthogonalprojektion der Regelfläche auf die Kristalloberfläche wieder den Vorteil, daß letztere horizontal erschien.

Wir beginnen mit Fig. 1, die den Kristall als vollkommen durchlässig zeigt, wie es sich z. B. mit Zucker und Wolfram- K -Strahlung verwirklichen ließe, wenn XM Zentimeterlänge hätte. Von allen durch das Diaphragma F von oben hindurchtretenden monochromatischen Strahlen wird nur der Rotationsmantelkegel $FA'B'$ am Raumgitter des Kristalls $XYZM$ reflektiert, jedoch nicht nur von A_1 nach A_2 und von B_1 nach B_2 , sondern von allen Punkten längs A_1A' und B_1B' , so daß ein dickwandiger Reflexkegel $A_0A_2A_1A' - B_0B_2B_1B'$ entsteht, der auf der Unterseite der Blenden-scheibe A_0FB_0 , wo ein ebener Photofilm zu denken ist, den Kreisring

¹⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. 7, 633—648, 1930. — ²⁾ Siehe Fußnote 2, S. 374.

$A_0B_0A_2B_2$ projizieren würde. Dieser Ring würde auf den scharfen Kreis A_2B_2 zusammenschrumpfen, wenn man den Kristall undurchlässig machte oder wenn man ihn von unten beginnend so dünn schliffe, daß nur die Linie XY als Schnittfläche mit der Zeichenebene übrigbliebe.

Obwohl es die Fortführung der Ableitung unterbricht, muß die Wirkung der in Abschnitt 1 kurz gekennzeichneten Strahlenrichtungsumkehr noch näher beschrieben werden, da sie zu scharfen Reflexkurven auch bei vollkommen durchlässigen Kristallen führt. Die Umkehrung des Strahlenganges

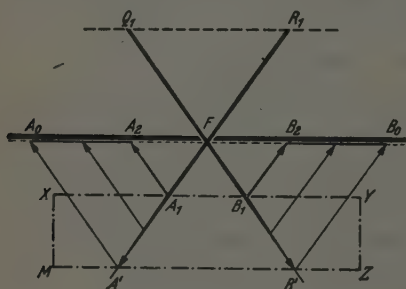


Fig. 1.

wird in Fig. 1 durch Umkehr der Pfeilrichtung dargestellt oder, physikalisch ausgedrückt, Strahlenquelle und Photofilm werden vertauscht. Während bisher Q_1R_1 als Strahlenquelle angenommen war, ist jetzt dort der Film zu denken und die Strahlenquelle auf der Unterseite der Blendscheibe A_0B_0 . Es handelt sich also um das

Lochkameraprinzip¹⁾, das in der Röntgenspektroskopie harter und mittelharter Strahlen unentbehrlich geworden ist. Es hat noch den besonderen

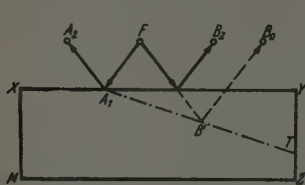


Fig. 2.

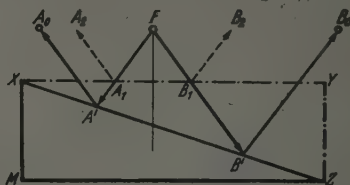


Fig. 3.

Vorteil, daß der Kristall in jeder durch Translation veränderten Lage — auch wenn sie während der Aufnahme erfolgt — immer den gleichen Kreis Q_1R_1 bzw. den gleichen Kegel $Q_1B'R_1A'$ erzeugt, und hierbei noch eine beträchtliche Intensitätssteigerung gegenüber der Lichtstärke des Kreises A_2B_2 erzielt, hohe Durchlässigkeit des Kristalls vorausgesetzt.

Die im vorliegenden Falle wichtigste Eigenschaft dieser Strahlenumkehr nach der Lochkameramethode ist aber die, daß der aus F nach oben aus-

¹⁾ H. Seemann, Phys. ZS. 18, 242–249, 1917.

Die Normalen als Winkelhalbierende schneiden die Ebene auf der Ellipse $A''B'E''$, die als Orthogonalprojektion der Ellipse $A'B'E'$ auf dem Hauptschnitt angesehen werden kann. Da für alle Radien $FB'' = B''B_0$, $FE'' = E''E_0$, $FA'' = A''A_0$ usf. gilt, ist auch die Kurve $A_0B_0E_0$ eine Ellipse.

Hiermit ist die Aufspannung der gesuchten Regelfläche vollendet. Die beiden Ellipsen A_0B_0 und $A'B'$ und die Kegelachse FO' sind ihre Leitlinien. Auf letzterer schneiden sich alle Erzeugenden paarweise. Die Paare liegen symmetrisch vor und hinter der Zeichenebene. In Fig. 5 sind zwei andere

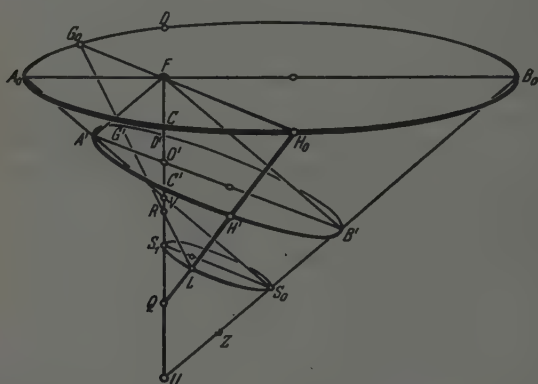


Fig. 5. Erzeugung der Regelfläche durch Rotation der Geraden QH_0 um FU als Achse unter dem konstanten Winkel H_0QF , während sie an einer der drei Leitellipsen (oder einer der anderen in Fig. 7 bis 9 dargestellten Schnittkurven) gleitet. Bei einer Umdrehung schwingt der Schnittpunkt Q zwischen U und V einmal auf und nieder. Vgl. Fig. 7 bis 9.

Paare, die an den Enden je einer durch F gehenden Sehne A_0B_0 und C_0H_0 liegen, eingetragen. Ersteres Paar schneidet sich in S_0 , letzteres in L . Ein drittes, nicht ausgezogenes geht von C über C' und von D über D' nach S_1 . Dreht man also eine durch F gehende Sehne der Ellipse A_0B_0 um F , so beschreibt der Schnittpunkt L der Strahlpaare die Kurve S_0S_1 , die eine Ellipse ist und der Ellipse $A'B'$ ähnlich und perspektiv ist. Das Zentrum Z der Perspektive ist der Schnittpunkt von US_0 mit der Verlängerung von $A'S_1$.

Der Beweis der Ellipsenform der Torsalkurve S_0S_1 , die wir Gürtell ellipse nennen wollen und die in den Fig. 7 bis 9 sofort als Kehlcurve der Regelfläche auffällt, läßt sich leicht in der Orthogonalprojektion der beiden homothetischen Ellipsen $A'B'$ und S_0S_1 führen, die weiter unten auch zur

ihrer Normalebene bilden soll. Diese Erzeugungsweise kommt der des Plückerschen Konoids am nächsten, bei dem die Strahlen die Leitgerade senkrecht schneiden bzw. zu einer Leitebene parallel liegen und die Leitellipse berühren, die ihrerseits auch von der Leitgeraden berührt wird, sich also auch in letzterer Eigenschaft von unserer Regelfläche unterscheidet.

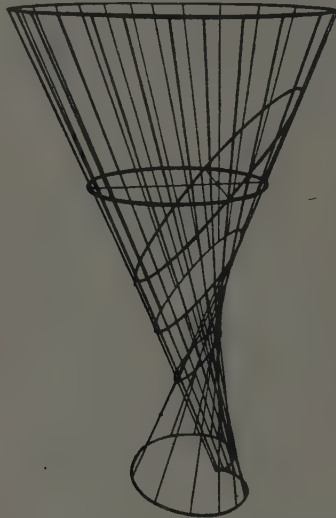


Fig. 7.

Fig. 7 bis 9. Perspektive Abbildung eines Drahtmodells der Regelfläche mit drei achsennormalen (horizontalen) und drei um 40° gegen die vertikale Achse geneigten äquidistanten Schnitten (Fig. 7). Der mittlere Horizontalschnitt ist die Hauptellipse A, B , der Fig. 4 bis 6 und 10. Der obere (abschließende) Horizontalschnitt ist eine additive Konkoid der Hauptellipsen A, B , der untere (Grund-schnitt) eine subtraktive. Letzterer wurde in seiner Höhe so gewählt, daß sich die Grenz-Cardioid ergibt, die in Fig. 10 mit 2 beziffert ist. Fig. 7 entspricht der Lage nach den Fig. 4 bis 6, jedoch seitenverkehrt. — Die Strahlenquelle F ist in Fig. 7 als Punkt in der horizontalen Hauptellipse markiert, dessen Verbindung mit der Spitze (Kerbe) der Grundcardioid die Achse der Regelfläche bildet. Die undurchsichtig dargestellte mittlere schräge Ellipse entspricht der spiegelnden Kristalloberfläche. Sie wird von allen Erzeugenden (Drahten) berührt, die sich unterhalb von ihr auf der

Wegen der Konstanz der (spitzen) Winkel der Erzeugenden mit der Achse kann man die vorliegende Regelfläche auch als Rotationsfläche auffassen, die kinematisch dadurch zustande kommt, daß die Spitze eines Rotationskegels bei der Erzeugung während einer Umdrehung sich an der Achse entlang einmal hin- und herbewegt bzw. auf- und abschwängt. Die Schwingungsform und -amplitude wird durch die Leitellipse bestimmt, an der der Strahl dauernd gleitet. Es handelt sich also um eine axial oszillierende Rotationsfläche, oder kürzer einen längsschwingenden Drehkegel,

den man auch Kegelkonoid nennen könnte. Ihre weiteren Eigenschaften kann man am besten aus einer Reihe von achsennormalen Schnitten unterhalb und oberhalb des Hauptellipsenschnittes A_0B_0 ansehen.

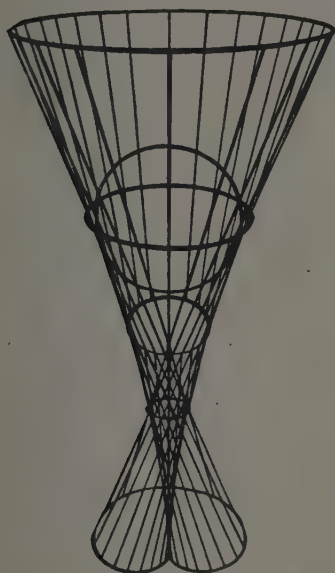


Fig. 8.

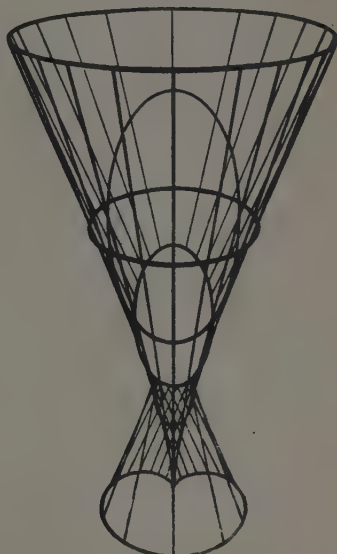


Fig. 9.

Achse paarweise schneiden und sich in ihrer Nähe kreuzen (Rückgrat, Torsale, Selbstdurchdringungsstrecke der Regelfläche, siehe insbesondere Fig. 9). In der Aufsicht der Fig. 8 sind die drei Schrägschnitte annähernd in der gleichen Richtung projiziert, wie in der Orthogonalprojektion der Fig. 11. Die oberen Kurvenscheitel in Fig. 8 liegen hinten, der unterste wird von der undurchsichtigen mittleren Ellipsenfläche ($A'B'$) verdeckt. In Fig. 7 und 9 sind alle drei im vollen Umfang erkennbar. — Der oberste Schrägschnitt entspricht den Kurven AB der Diagramme, die parallel zur Kristalloberfläche $A'B'$ aufgenommen werden. Es ist in Fig. 7 bis 13 die Ovalform einer Boothschen Lemniskate (elliptische Lemniskate). Die kleinste schräge Ellipse ist die Gürtellipse der Regelfläche. Das Erzeugungsverfahren der „schiefen (paroptischen) Spiegelung“ der Regelfläche ist in

Fig. 4 angedeutet, die einfache geometrische Erzeugung ist in Fig. 5 genau beschrieben.

3. Die wichtigsten Schnitte der Regelfläche.

In Fig. 6 ist ein solcher beliebiger Normalschnitt durch die gestrichelte Verbindung A_3B_3 oder $A'B_2$ dargestellt. Die Ableitung ihrer Form aus der Hauptellipse A_0B_0 ist sehr einfach, da die Neigung der Strahlen $A'A_0$ und $B'B_0$ gegen diese Schnittebenen auf dem ganzen Umfange der Schnittkurven definitionsgemäß konstant ist. Der Schnitt A_3B_3 ist daher nicht nur in der Zeichenebene der Fig. 6, wo er die große Achse der Kurve darstellt, beiderseits um die gleichen Stücke A_0A_4 und B_0B_4 kürzer, sondern auch

in den Sehnen durch F , z. B. G_0H_0 in Fig. 5. Die Polarkoordinatengleichung der Ellipse A_0B_0 mit r als Radiusvektor und F als Pol wird dadurch zur Polargleichung der gesuchten Kurve, daß $(r - \overline{A_0A_4})$ an Stelle von r auftritt. Damit ist die Kurve als Konchoide der Ellipse gekennzeichnet, deren Pol auf der großen Achse der Ellipse liegt.

Es bedarf keines Beweises, daß die achsennormalen Schnitte oberhalb F durch Addition einer konstanten Strecke zum Radiusvektor der Ellipse A_0B_0 von F aus erzeugt werden und daß bei großem Abstand der Schnitte von F die Additions- bzw. Subtraktionsstrecken so groß werden, daß die Ellipsensehnen dagegen ganz verschwinden und die Schnitte nahezu Kreisform annehmen, die Regelfläche somit fast zum Kegel wird (Richtkegel).

Wie aus Fig. 7 bis 10 im Vergleich mit Fig. 5 und 6 leicht entnommen werden kann, sind die Kurven durch V , S_1 , S_0 und U spezielle Schnitte. In der Orthogonalprojektion der Fig. 10 ist die subtraktive Ableitung der kardioidartigen Kurve 3 von der umhüllenden Ellipse 1 am leichtesten kontrollierbar. Man braucht nur einen Maßstab durch F in allen Richtungen aufzulegen und die konstante Strecke vom Umfang der Ellipse 1 aus nach F zu abzuziehen. Näheres in Fußnote 1 auf S. 388—389.

Die Behandlung der speziellen Schnitte durch V , S_1 und U normal zur Achse hat im Zusammenhang der vorliegenden Ausführungen nur den Zweck der geometrischen Kennzeichnung der Regelfläche. Sie zeigt sehr deutlich das Fehlen einer zweiten Symmetrieebene der Fläche auch dann, wenn die Winkelverhältnisse des Kegels und des Kristallschliffes zur Strukturfläche so sind, daß die Gürtelellipse mit ihren Scheiteln oder ihrem Mittelpunkt in einer Mittelebene zwischen F und U liegt. Keine Schnittkurve in dem betrachteten Gebiet kommt zweimal vor. Daß die spitze Kerbe der kardioidartigen Kurve durch U in den tiefer liegenden achsennormalen Schnitten sich nach Art einer Pascalschen Schnecke mit isoliertem Punkt abrundet und bei genügend großer Entfernung von U sich konvex nach außen wölbt, wurde schon oben erwähnt. Diese Eigenschaft ist die einzige Symmetrie zu beiden Seiten des Raumes zwischen V und U und es ist evident, daß auch die schiefen Schnitte parallel zu den beiden homothetischen Ellipsen $A'B'$ und S_1S_0 nicht paarweise gleiche enthalten.

Bei dem hier allein behandelten Aufnahmeverfahren von Rückwärtsweitwinkeldiagrammen, die ohne Abschirmungsblenden reine Reflexkurven frei von Überlagerung der Primärstrahlung ergeben, kommen alle Schnitte unterhalb $A'B'$ nicht vor. Man kann aber unter Verzicht auf die Überlagerungsfreiheit auch unterhalb $A'B'$ Kurven aufnehmen, wenn man den Kristall XZ (Fig. 6) nunmehr auch von unten her so weit abschleift, daß

nur der durch die Linie XZ dargestellte Dünnschliff übrigbleibt und dann nicht die Strukturfläche normal zur Achse FO' (punktiert angedeutet), sondern z. B. die senkrecht zu ihr und der Zeichenebene der Fig. 6 liegende betrachtet und annimmt, daß der Glanzwinkel an dieser Fläche das Komplement zu dem in Fig. 6 angenommenen ist. Dann würde sich das Parallelogramm $FA'S_0B'$ nicht ändern. Aber die Achse FO' würde in die Lage FA'' kommen und damit die Kurve $A'B'$ zur Hyperbel werden und die achsennormalen Schnittkurven wären nunmehr auf den parallel FO' senkrecht zur Zeichenebene liegenden Schnitten zu suchen. Es muß dem Leser überlassen bleiben, sich zu überzeugen, daß dabei nur hyperbelartige Kurven entstehen können.

Von Bedeutung für die vorliegende Aufgabe ist noch die Frage, ob es möglich ist, die *achsennormalen* Schnitte oberhalb $A'S'$ im Diagramm zu realisieren. Es ist unschwer, sich vorzustellen, daß das bei einer einzelnen Aufnahme nur für je eine Strukturfläche möglich ist. Die Kurven der aller anderen Strukturflächen im gleichen Diagramm würden dann schiefe Schnitte der Regelfläche sein, außer wenn zufällig die Achse einer solchen dicht besetzten Strukturfläche mit der Normalen zur Ellipse $A'B'$ zusammenfiel, was immer zutrifft, wenn XZ eine Spaltfläche ist. Diese Kurve würde dann bei jeder Lage des Photofilms ein Kegelschnitt sein.

Schon hieraus ergibt sich, daß es aus Symmetriegründen am vorteilhaftesten ist, den Photofilm der Kristalloberfläche parallel zu stellen, die ja praktisch wegen der zu verlangenden außerordentlichen Größe meist eine Spaltfläche ist oder sich immer parallel einer solchen anschleifen ließe, letzteres z. B. bei Quarz. Aber auch rein technisch kommt nur die parallele Lage in Frage, weil die wichtigsten Glanzwinkel so klein sind, vor allem die bei sehr schiefer, d. h. stark ungleichwinkligen Reflexion, daß man, um nicht zu unmöglichen Oberflächendimensionen zu kommen, auf wenige Millimeter an die Kristalloberfläche herangehen muß. Dieser sehr große Nachteil der ganzen Methode zeigt am besten, daß ihre praktische Verwendbarkeit eng begrenzt ist und daß sie vorzugsweise mathematisches Interesse hat, von Sonderfällen abgesehen.

Immerhin ist die gründliche mathematische Behandlung notwendig, um den Gerüchten vom Vorhandensein von zahlreichen Parabeln, z. B. in den Kikuchi-Diagrammen, den Boden zu entziehen.

4. Die Lemniskaten (C^4) parallel der Kristalloberfläche $A'B'$.

Wir kehren nunmehr zu den Schnitten zurück, die den beiden homothetischen Ellipsen $A'B'$ und S_1S_0 parallel und oberhalb der Kristallober-

lautend bezifferten der früheren Arbeit [l. c. ¹⁾], mit AB gekennzeichnet und in den Fig. 7 bis 9 als größte schräg liegende Ovalkurve oben stark hervorgehoben. Sie schneidet dort die oben behandelte Hauptellipse A_0B_0 in den Sehnenendpunkten D und C der Fig. 5 (vgl. auch l. c., Fig. 1 u. 2). Diese Schnittbeziehung werden wir im folgenden nicht verwenden, sondern von der bisher achsenparallelen Projektion auf die achsennormale Fläche, in der die Konchoiden liegen, übergehen zu der Projektion senkrecht zu den drei in den Fig. 7 bis 9 als parallel hervortretenden Schnitten, also zur Orthogonalprojektion auf die Kristalloberfläche $A'B'$. In der entstehenden Projektionsfigur, die in zwei Beispielen mit verschiedenen Schräglagen der Strukturfläche zur Oberfläche und verschiedenen Reflexwinkeln in Fig. 11 und 12 dargestellt ist, gelingt es leicht, mit Hilfe von Beziehungen und Konstruktionen der ebenen Geometrie die Kurvenform der Schnitte der Regelfläche mit der Diagrammebene festzustellen, ohne irgendwelche analytischen Beziehungen zu Hilfe zu nehmen, ebenso wie oben bei Feststellung der Konchoidenform. Es wird sich zeigen, daß die gesuchten Kurven — in der Projektion betrachtet — Cissoiden der beiden homothetischen Ellipsen sind. Auf die Möglichkeit, ihre Form auch aus Beziehungen zur Hauptellipse im Raume oder in der Projektionsebene abzuleiten, wird verzichtet.

Doch möge nochmals auf die gleichartigen Ableitungen der früheren Arbeit, l. c. ¹⁾, insbesondere deren Fig. 7 und 8, hingewiesen werden, die mehrere hier nicht wiederholte Darstellungen und Verfahren enthalten, darunter auch analytische. In Fig. 7 ist der Scheitel S_1 um 1 mm zu weit nach links geraten. S_1O' müßte gleich FO' sein und die Verlängerung von HH' dürfte nicht durch S_1 hindurchgehen. Die vorliegende Fig. 12 entspricht der dortigen Fig. 7 und ist genau gezeichnet. Alle einander entsprechenden Punkte der beiden Arbeiten sind gleichlautend beschriftet und beziffert.

Aus Fig. 5 und 6 ist ersichtlich, daß die Achse FU sich bei der neuen [mit Fig. 7, l. c. ¹⁾ identischen] Projektionsrichtung nicht mehr als Punkt F , wie in Fig. 10, projiziert, sondern als Hauptachse der drei Kurven in Fig. 11 und 12. F ist immer Mittelpunkt der gesuchten zweiachsig symmetrischen

punkt“ terminologisch korrekter ist. Die Einkerbung der Fläche längs des „Rückgrats“ VU (Fig. 7 bis 9 und 5) ergibt sich schon daraus, daß die Fläche hier doppelwandig ist, so als ob zwei Kegel mit ihren Spitzen in der Achsenrichtung ineinandergeschoben wären, wobei sie sich in der Selbstdurchdringungsstrecke VU und der Ellipse S_1S_0 durchdringen, indem die Erzeugenden sich in jedem Punkt dieser Linien paarweise schneiden. Die Unterschiede der Paarung wurde schon oben gekennzeichnet.

¹⁾ Siehe Fußnote 2, S. 374.

Kurve AB . Die Lage von O' auf der Achse hängt ab vom Kegelwinkel und dem Neigungswinkel der Kristalloberfläche zur Strukturfläche (Achsenneigung gegen $A'B'$). Wie schon l. c.¹⁾ und nochmals oben ausführlich

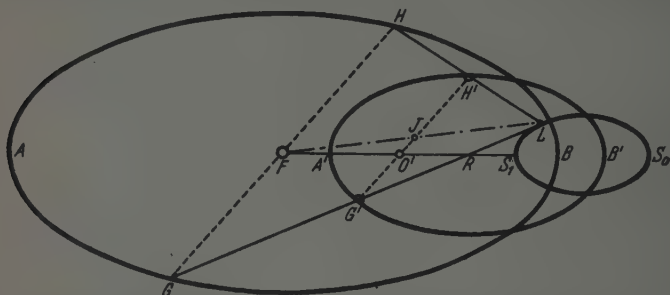


Fig. 11. Orthogonalprojektion der drei äquidistanten Schrägschnitte von Fig. 8 mit Darstellung des Erzeugungsverfahrens der Kurve AB aus den beiden homothetischen Ellipsen mit Hilfe der um F rotierenden Strecke FL und der um O' rotierenden Sehne $G'H'$ des Proportionalitätsdreiecks $GG'LL'HH'$, dessen Spitze L die Ellipse S_1S_0 umfährt, während F und O' fest bleiben.

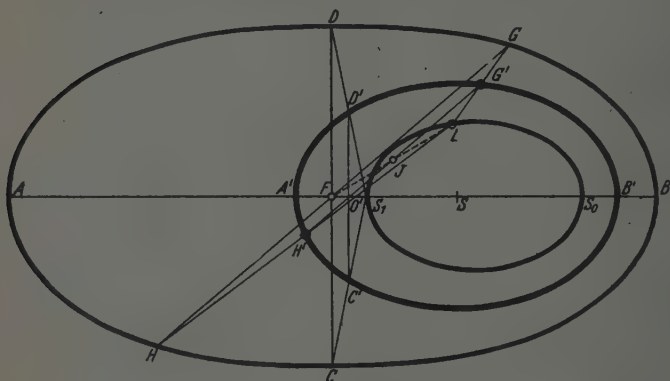


Fig. 12. Ausführung des Erzeugungsverfahrens von Fig. 11 an Projektionen von weniger schräg zur Achse liegenden Schnitten, wie sie in der ersten Arbeit über die Regelfläche (l. c. X, Fig. 7) dargestellt waren. Dort fehlt nur der Buchstabe L und die Gerade HH' geht zu nahe an S_1 vorbei.

gezeigt wurde und aus Fig. 5 und 6 unmittelbar ersichtlich ist, schneiden sich alle Strahlen der Regelfläche paarweise in der Gürtelellipse S_1S_0 . Jedes Paar geht von den beiden Enden je eines Durchmessers GH der Kurve AB durch die Enden der durch O' gezogenen Sehne $G'H'$ der Ellipse $A'B'$ zu einem Schnittpunkt L der zweiten Ellipse (Gürtelellipse) S_1S_0 . Da die Ebenen der drei Kurven im Raume einander parallel und äquidistant

¹⁾ Siehe Fußnote 2, S. 374.

sind, sind auch die Projektionen der Sehnen und Durchmesser (gestrichelt) in dem Dreieck GLH einander parallel und stehen im Verhältnis 1:2.

Hieraus ergibt sich das einfache Erzeugungsverfahren der gesuchten Kurve AB von selbst. Man kann sogar eine mechanische Konstruktion dafür ersinnen, die in F und O' Drehpunkte hat und mit der Spitze L des Gelenkdreiecks die Ellipse S_1S_0 umfährt, während G' und H' auf der ebenfalls festen Ellipse $A'B'$ gleiten und dafür gesorgt wird, daß LH und LG immer doppelt so groß wie LH' bzw. LG' bleiben. Dann beschreibt G und H die gesuchte Kurve AB in natürlicher Größe und in der projektiv richtigen Lage.

Wenn es sich jetzt nur noch darum handelt, die Form der Kurve zu finden, könnte man das wenig bekannte zweipolige Erzeugungsverfahren dadurch vermeiden, daß man auf die Vergrößerung 1:2 verzichtet und F mit O' zur Deckung bringt. Dann würde die gesuchte Kurve AB in halber linearer Größe exzentrisch zur Ellipse $A'B'$ liegen. Wie man sich leicht überzeugt, ist bei dieser vereinfachten Konstruktion aber sowohl das Strahlenpaar als auch die Gürtellellipse überflüssig. Es genügt, die Sehne $G'H'$ um O' rotieren zu lassen und in jeder Drehlage den in gleicher Länge überlagerten Durchmesser der gesuchten Kurve um so viel auf der Sehne zu verschieben, daß seine Mitte auf O' fällt. Eine solche mechanische Vorrichtung läßt sich noch leichter ausführen als die obige. Das Verfahren ist am Kreise bekannt und führt zur Erzeugung der Boothschen Lemniskate¹⁾. Wir brauchen also nur die ganze Konstruktion durch Zusammenschieben der Abszissen (Dilatation) so zu verändern, daß die Ellipse $A'B'$ ein Kreis wird, dann würde die gesuchte Kurve eine gewöhnliche Boothsche Lemniskate sein, denn die Längenabschnitte der Sehne $G'H'$ und des auf ihr gleitenden Durchmessers gleicher Länge werden durch die Dilatation proportional verändert. Da im Gegensatz zu den oben behandelten Konchoiden keine konstante Strecke vorkommt, die bei der Sehnenrotation unverändert bleiben muß, sondern der Durchmesser der zu konstruierenden Kurve immer gleiche Länge und gleiche Richtung hat wie die rotierende Sehne, unterscheiden sich die Gleichungen beider Formen nur durch den Abszissenfaktor a/b . Sie sind also beide Quartiken. Die Gleichung der Boothschen Kreislemniskate findet man in jedem Lehrbuch über höhere Kurven.

Die Einsattelungen der Lemniskaten kommt erst bei sehr stark exzentrischer Lage von O' auf $A'B'$ und bei langgestreckten Ellipsen zum Vorschein.

¹⁾ G. Loria, „Spezielle ebene Kurven“, S. 47. Leipzig, Teubner, 1902; H. Wieleitner, „Spezielle ebene Kurven“, S. 13, Fig. 7. Samml. Schubert, 1908.

Hiermit ist die Beweisführung der Kurvenform der Schnitte $A'B'$ beendet. Sie hätte sich für den geübten Leser mit wenigen Sätzen statt auf den vorhergehenden $1\frac{1}{2}$ Seiten erledigen lassen. Das gleiche gilt auch für die Zahl der Figuren und die Beschreibung der Regelfläche. Schon die knappere Darstellung in der früheren Arbeit ließ sich mit der Hälfte der verwendeten geometrischen Abbildungen anschaulich machen.

Dennoch wollen wir noch weitere Darstellungen anfügen, die besser erkennen lassen, wie wenig die ellipsenförmigen Lemniskaten sich von der strengen Ellipsenform unterscheiden, wie es die l. c.¹⁾ wiedergegebenen Diagramme zeigen, auf denen keine einzige vollständige Lemniskate mit Einschnürung vorhanden ist und nur ganz wenige Kurvenäste mit zwei Wendepunkten. Zu diesem Zweck verwenden wir nicht das oben beschriebene stark vereinfachte Erzeugungsverfahren mit den sich partiell deckenden Sehnen und Durchmesser, sondern das gewöhnliche zweikurvige zissoïdale Erzeugungsverfahren der Boothschen Lemniskate, wie es vorwiegend in den Lehrbüchern benutzt wird. Dazu brauchen wir nur die Bewegung des Punktes J als Mitte von FL einerseits und von $G'H'$ andererseits zu verfolgen, wenn L auf der Ellipse S_1S_0 herumgeführt wird. Er beschreibt eine Ellipse, die von O' als linkem Scheitel bis zum Mittelpunkt von $A'B'$ als rechtem Scheitel reicht, halb so große Durchmesser wie S_1S_0 hat und ihr homothetisch ist. Demnach ist auch die neue kleine Ellipse homothetisch zur Ellipse $A'B'$. Wir wollen die gesuchte Kurve aus diesen beiden letzteren Ellipsen als Zissoïde konstruieren und ihre Größe und Lage so vorbestimmen, daß die Scheitel der großen Ellipse $A'B'$ sich mit den Scheiteln der unbekannten Kurve decken. Nur bei einer solchen gegenseitigen Lage und Größe kann man die Formabweichungen anschaulich erkennen.

Zissoïden sind ebenfalls polare Subtraktionskurven mit dem Unterschied gegenüber den oben erwähnten Konchoiden, daß nicht eine konstante Strecke von beiden Enden des Radiusvektors aus abgezogen wird, sondern die Differenz der Radiusvektorenabschnitte zweier Kurven, hier also der beiden homothetischen Ellipsen, *von Pol aus* auf den Radiusvektor aufgetragen wird.

Dieses einpolige Verfahren wandeln wir nun ähnlich ab, wie das oben beschriebene zweipolige Verfahren mit dem Proportionalitätsdreieck GLH in Fig. 11, indem wir an Stelle des zweiten, sogenannten Parallelpols nicht F , sondern den Mittelpunkt O der großen Ellipse $A'G'B'H'$ wählen und statt der Dreiecksproportionalität die Seitengleichheit von Parallelogrammen

¹⁾ Siehe Fußnote 2, S. 374.

benutzen, wie Fig. 13 zeigt. Die Beschriftung ist die gleiche wie in den anderen Figuren. Man braucht sich in Fig. 11 nur die große Lemniskate, die kleine Gürtelellipse und das Proportionalitätsdreieck bis auf die Sehne $G'H'$ wegzudenken, an Stelle der Gürtelellipse S_1S_0 deren auf die Hälfte verkleinerte Abbildung nach O' hin verlegt und durch den Mittelpunkt O die Parallele zur rotierenden Sehne gelegt denken. Die Verlegung der Gürtelellipse ergibt sich bei

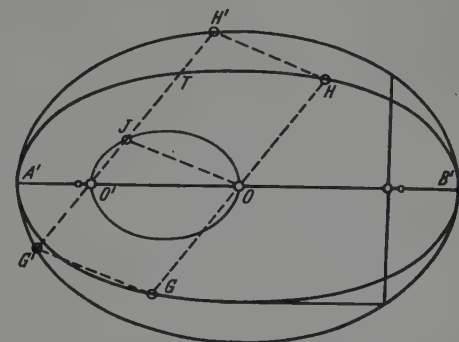


Fig. 13. Erzeugungsverfahren der Lemniskate $A'THB'G$ (Diagrammcurve) aus den homothetischen Ellipsen $A'H'B'G'$ und $O'JO$ oder aus ersterer allein, da $JG' = JH'$.

von selbst dadurch, daß der Mittelpunkt J der rotierenden Sehne $G'H'$ diese Ellipse beschreibt. Man braucht sie daher nicht auszuzeichnen, wenn man die Mittelpunktsbestimmung von J mit dem Zirkel ausführt. Dann ist nichts weiter zu tun, als mit Hilfe von $G'H'$ und JO das Parallelogramm $G'GHH'$ ohne weitere Zirkelanwendung zu konstruieren.

Entscheidend für unseren Nachweis der Lemniskatenform und die Invarianz der Ordnung ist die Tatsache, daß das Erzeugungsverfahren der Fig. 13 sich durch affine Verkürzung der Abszissen (Dilatation in negativer Richtung) bis zur Kreisform beider homothetischen Ellipsen nicht ändert, wie das Ergebnis in Fig. 14 zeigt. Das Parallelogramm

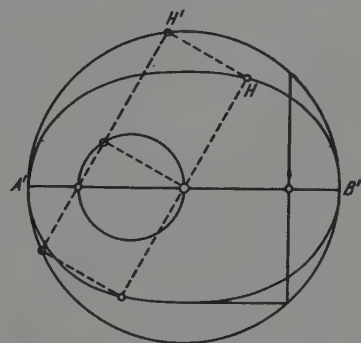


Fig. 14. Die durch Abszissendilatation um b/a transformierte Fig. 13. Resultat: Zweipolige Modifikation der gewöhnlichen einpoligen Konstruktion der Boothschen Lemniskate aus zwei oder einem Kreise.

der Fig. 13 mit seinen variierenden Winkeln und Seiten wird zum Rechteck mit variierenden Seiten. Wir haben die bekannte Konstruktion der Boothschen Lemniskate aus zwei Kreisen oder aus einem Kreis vor uns mit dem einzigen Unterschiede, daß deren Pol aus dem Sehnenpol O' herausverlegt wurde in den Mittelpunkt O des Kreises $A'B'H'$ als Parallelpol.

Bei Benutzung der beiden Kreise, d. h. bei Ausführung der gewöhnlichen Zissoidenkonstruktion, ist keine Zirkelarbeit erforderlich.

Es kann dem Leser überlassen werden, sich zu vergewissern, bei welcher Lage von O' die Lemniskate ihre Einsattelungen bekommt. Zu diesem Zwecke sind in Fig. 13 die Brennpunkte der großen Ellipse $A'G'B'H'$ eingetragen. In den Lehrbüchern findet er auch die Bedingungen für das Zustandekommen der hyperbolischen Lemniskate, die in den Diagrammen ebenfalls vorkommen und dann leicht mit einer die Diagrammfläche beiderseits überschreitenden geschlossenen Lemniskate mit Sattelwendepunkten verwechselt werden kann.

Da schon bei 1 cm Abstand der Filmebene von der Kristalloberfläche eine lineare Ausdehnung der letzteren von Handtellergröße und mindestens ein doppelt so großer Film erforderlich ist, um überhaupt geschlossene Kurven projizieren zu können, kommt die Vermessung eingeschnürter Lemniskaten praktisch so gut wie nie in Frage. Wohl ist es möglich, die Kristalle mit kleinen Oberflächen durch kontinuierliche Translation in Spiralbahnen in ihrer Oberflächenebene während der Aufnahmen herumzuführen und dadurch die erforderliche große ebene Oberfläche sukzessive zu erzeugen, und es gibt auch Wege, um die Primärstrahlen entsprechend mitwandern zu lassen, so daß kein Verlust an Lichtstärke des Verfahrens entsteht. Wenn man sich aber zur Herstellung eines solchen Mechanismus entschließt, dann wird man ihn vorteilhaft gleich so ausführen, daß das Diagramm nur aus Kegelschnitten besteht, und das ist, wie oben ausführlich gezeigt wurde, mühelos durch Umkehr der Strahlenrichtung erreichbar, noch weit vorteilhafter aber durch Auswahl kleinster Kriställchen, die in diffuser Strahlung von selbst zur gemeinsamen Spitze von Rotationskegeln als Reflexstrahlgebilden werden. Es gibt nur wenige Kristalle, die sich schwer in kleinste Stückchen zerlegen oder nicht als Körnchen herstellen lassen. Das Bedürfnis, aller kleinste Einkristalle zu untersuchen, wird zweifelsohne die Forschung in steigendem Maße beschäftigen und es wird auch deswegen kaum Interesse an Lemniskatenkonfigurationen übrigbleiben.

Aus diesem Grunde wird die Ableitung der oberhalb von F zu den beschriebenen Lemniskaten parallelen Kurven, die auf Diagrammen in weiterem Abstände parallel der Kristalloberfläche erscheinen würden, dem Leser überlassen. Es sind wiederum Cissoiden. Vollends muß auf die Behandlung der achsenparallelen Schnitte verzichtet werden.

Wir können daher die *Nutzanwendung* der obigen Ausführungen auf die Erzeugung von Langliniendiagrammen (vollständigen Spektraldiagrammen, Weitwinkeldiagrammen) wie folgt zusammenfassen:

Die homozentrische Einschnürung des Projektionsstrahlbündels vor Auftreffen auf den Kristall und in merklichem Abstände von ihm führt zur Ausbildung von komplizierten Regelflächen der Reflexstrahlen und daher zu Schnittkurven höherer Ordnung mit dem Film, insbesondere Boothschen Lemniskaten, wenn Kristall- und Filmfläche eben sind. Schon bei Zentimeterabstand der letzteren voneinander müssen beide die zehnfachen Ausdehnung haben. Um die ganz außerordentliche Komplikation der kristallographischen Abbildungsgeometrie durch Lemniskatenkonfigurationen zu vermeiden, ist es notwendig, entweder den Strahlengang umzukehren oder ein punktförmig kleines Kristallelement konvergent oder diffus zu bestrahlen, sei es durch Anwendung ruhender räumlich konvergenter Primärstrahlbüschel oder durch deren sukzessive Erzeugung unter geeigneter Herumführung von Selektionsblenden.

Mit Ausnahme der vom Verfasser 1930 [l. c. 1)] veröffentlichten Lemniskatendiagramme sind bisher nur Kegelschnittdiagramme, meist auf ebenen Filmen, bekanntgeworden, darunter auch die Kikuchi-Kossel-Diagramme.

5. Regelflächen an Einkristallen bei astigmatischer Bündelung und an ebenen Polykristallen bei doppelt homozentrischer Bündelung.

Alle obigen Berechnungen beziehen sich, wie erwähnt, nur auf Bestrahlung von Einkristallen bei einfacher homozentrischer Bündelung des Strahlenganges an einer einzigen Stelle. Es wurde gezeigt, daß auf der ebenen Photoschicht nur dann Kurven höherer Ordnung (bis zum 10. Grade) entstehen, wenn die Primärstrahlen homozentrisch gebündelt sind oder die Strahlenquelle selbst punktförmig ist. Wenn das Bündelzentrum dagegen zwischen Photoebene und Kristall oder auf der Kristalloberfläche liegt, sind die Diagrammkurven Kegelschnitte. Die höheren Kurven sind insbesondere Lemniskaten, wenn die Photoebene zur ebenen Kristalloberfläche parallel ist und nur in der obersten Kristallschicht Reflexion stattfindet.

Wie Verfasser schon 1917 ²⁾ nachwies, kommen aber auch bei nicht homozentrischer Bündelung der Strahlen, z. B. durch zwei gekreuzte Spalte, Regelflächen an Einkristallen vor, deren Schnitte von höherer Ordnung sind, z. B. Konchoiden des Nikomedes (C^4), während die Schnitte parallel den Spalten Kegelschnitte sind.

Später ³⁾ gelang es, auch bei Reflexion an eben ausgebreiteten Polykristallen (Metallblechen) Lemniskaten zu erzeugen, wenn zunächst das Primärstrahlbüschel durch eine Feinlochblende homozentrisch gebündelt

¹⁾ Siehe Fußnote 2, S. 374. — ²⁾ H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 461–491, 1917. — ³⁾ H. Seemann, Phys. ZS. **33**, 755–763, 1932. Hier findet sich der Druckfehler $tg\ 2\alpha$ statt $ctg\ 2\alpha$.

wurde oder die Strahlenquelle punktförmig war und aus den so geordneten Reflexstrahlen des Polykristalls mit Hilfe einer zweiten Feinlochblende nochmals ein homozentrisches Büschel ausgesondert wurde. Die auf diese Weise erzeugten Lemniskaten können, soweit sie auf dem Polykristall liegen, als isoptische Kurven für zwei außerhalb der Polykristallebene liegende feste Punkte, die beiden Lochblenden, aufgefaßt werden. Bei paralleler Lage von Polykristall und Photoplate bilden sie sich auf letzterer ähnlich ab. Ihre Gleichung wurde abgeleitet¹⁾ und lautet, wenn beide Punkte gleichen Abstand d vom Polykristall und den Abstand $2a$ voneinander haben und α der Glanzwinkel der Einzelkriställchen für die gegebene monochromatische Strahlung ist:

$$(x^2 + y^2 + d^2 - a^2)^2 - y^2 \cdot (2a \cdot \operatorname{ctg} 2\alpha)^2 = d^2 \cdot (2a \cdot \operatorname{ctg} 2\alpha)^2.$$

Wenn die beiden festen Punkte verschiedenen Abstand d_1 und d_2 vom ebenen Polykristall haben und $2a$ den Abstand ihrer Lotfußpunkte bedeutet, sind die Kurven ebenfalls Quartiken.

6. Schlußbemerkung.

Die in Abschnitt 3 abgeleitete Quartik ist ein spezieller Schnitt der in Abschnitt 2 behandelten Regelfläche. Die anderen symmetrischen, d. h. zur Symmetrieebene der Regelfläche normalen Schnitte sind im allgemeinen von der 8. Ordnung. Die völlig schiefen Schnitte der Fläche scheinen vorbehaltlich genauerer Untersuchung von 10. Ordnung zu sein. Jedes auf genau ebenem Film aufgenommene Diagramm nach der in Abschnitt 2 behandelten Aufnahmemethode, dessen Parallellage zur Kristalloberfläche $A'B'$ ungenau war, ist daher keine Quartikenkonfiguration, sondern im allgemeinen eine solche vom 10. Grade. Da die projizierenden Strahlen am Rande eines großen Diagramms unter sehr kleinen Winkeln auftreffen, äußern sich die Abweichungen von der Quartikenform der Kurven dort schon bei geringster Ungenauigkeit der Parallellage. Alle bisher veröffentlichten Diagramme leiden unter diesem Mangel, zum Teil in sehr beträchtlichem Maße (Unsymmetrien bis zu 25%). Es muß daher vor ihrer Auswertung zu feineren Zwecken, z. B. Brechungsabweichungen, gewarnt werden. Auch ihre Inzidenzen sind nicht als Quartikenkonfigurationen anzusprechen, sondern als solche von um mehrere Grade höherer Ordnung, falls es sich nicht überhaupt um Raumkurven handelt, die durch Unebenheit des Photofilmes entstanden sind.

Freiburg i. Br., Laboratorium des Verfassers, 29. März 1942.

¹⁾ Siehe Fußnote 3, S. 395.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik
der Siemens & Halske A.-G.)

Experimentelle Untersuchungen über das Auflösungsvermögen von Leuchtschirmen.

Von H. Hinderer.

Mit 16 Abbildungen. [Eingegangen am 1. April 1942 *).]

Es wird das Auflösungsvermögen verschiedener Vielkristall-Leuchtschirme und eines Einkristall-Leuchtschirmes bei Ultraviolett-Erregung nach der Doppelkeilmethode bestimmt: Die Versuchsergebnisse sind bei Benutzung eines Helldoppelkeiles die gleichen wie bei Benutzung eines Dunkeldoppelkeiles. Von wesentlichem Einfluß auf das Auflösungsvermögen sind die Rauigkeit der Schirmoberfläche und die Streuung der erregenden und der emittierten Strahlung im Leuchtmaterial. Die gemessenen Werte liegen zwischen 5 und 15 μ für die verschiedenen Schirme und stimmen mit den nach der Methode der Kantenschärfe gefundenen Resultaten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Methode der Kantenschärfe wird zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Leuchtschirmen bei Erregung durch Kathodenstrahlen benutzt.

Einleitung. Bekanntlich verursachen bei der Übermikroskopie Kathodenstrahlen, bei der Ultraviolett-mikroskopie Ultraviolettstrahlen die Entstehung des Bildes. Bei beiden Arbeitsmethoden wird das Bild zu seiner Auswertung auf einer photographischen Schicht festgehalten. Als Hilfsmittel zur unmittelbaren Sichtbarmachung des Bildes wird bei jedem der Verfahren ein Leuchtschirm benutzt. Aber auch die Scharfeinstellung des endgültig photographisch aufzunehmenden Bildes geschieht in beiden Fällen ausschließlich unter Benutzung des Leuchtschirmbildes. Die Entwicklung der Übermikroskopie drängt immer mehr dazu, diese Scharfeinstellung mit Hilfe von optischen Vergrößerungsmitteln, wie Lupe oder Lichtmikroskop, vorzunehmen. Aus diesem Grunde muß an den Leuchtschirm die Forderung gestellt werden, daß er die Einzelheiten und Feinheiten des Bildes gut wiedergibt, d. h. er muß ein möglichst großes Auflösungsvermögen besitzen. Es wurden daher Versuche zur Bestimmung des Auflösungsvermögens und zur Feststellung der das Auflösungsvermögen im wesentlichen beeinflussenden Faktoren unternommen.

*) Die experimentellen Untersuchungen wurden im Dezember 1940 abgeschlossen.

Versuchsanordnungen zur Bestimmung des Auflösungsvermögens im Ultraviolett.

1. Das Auflösungsvermögen wurde bestimmt durch den Abstand zwischen zwei gerade eben noch getrennt sichtbaren Teilchen, deren Abstand



Fig. 1. Helldoppelkeil.

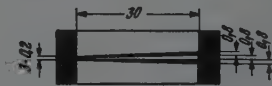


Fig. 2. Dunkeldoppelkeil.

gleich der Größe der beiden Teilchen war, unter Berücksichtigung der bei den Aufnahmen angewandten linearen Vergrößerung. Durch Verwendung

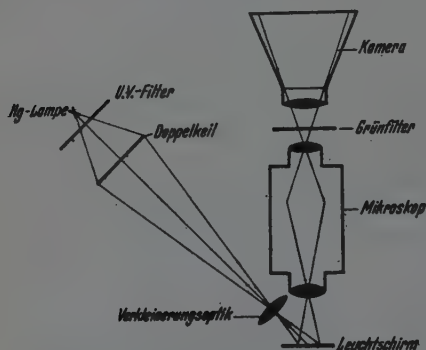


Fig. 3. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Auflösungsvermögens im Ultraviolett.

der in Fig. 1 und 2 gezeigten Doppelkeile war die Forderung nach Gleichheit der Größe der Teilchen und ihres gegenseitigen Abstandes an jeder Stelle erfüllt. In Fig. 1 ist der Helldoppelkeil wiedergegeben, während Fig. 2 den Dunkeldoppelkeil zeigt. Bei letzterem werden Teilchen von großer Absorption zur Bestimmung des Auflösungsvermögens herangezogen, beim Helldoppelkeil wird dagegen das Auf-

lösungsvermögen zwischen zwei nicht absorbierenden Teilchen bestimmt. Der Doppelkeil wird durch das Glas-Ultraviolett einer Quarzquecksilberlampe, deren sichtbare Strahlung durch ein Ultraviolettfilter absorbiert wird, mit Hilfe einer Linse stark verkleinert auf einem Leuchtschirm, der unter einem Winkel von 45° gegen das erregende Ultraviolett geneigt ist, abgebildet. Das Leuchtschirmbild wird mit Hilfe eines Mikroskopes vergrößert und photographisch festgehalten. Zwecks Vermeidung von Doppelbildern, die durch den chromatischen Fehler der Linse verursacht werden, ist es angebracht, zwischen Leuchtschirm und Photoplatte ein Grünfilter zur Absorption des Ultravioletts einzuschalten. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 schematisch wiedergegeben.

2. Das Auflösungsvermögen wurde bestimmt durch die auf den Leuchtschirm bezogene Strecke, die den Übergangsbereich einer scharfen Kontur zwischen den Werten 15 und 85% der Maximalintensität umfaßt, unter

Berücksichtigung der Gradationskurven des benutzten Photomaterials. Für diese Messungen wurde in dem in Fig. 3 skizzierten Versuchsaufbau der Doppelkeil durch eine scharfe Kante (Rasierklinge) ersetzt. Die erhaltenen Aufnahmen dieser Kante wurden mit Hilfe eines Mikrophotometers unter Berücksichtigung der angewandten linearen Vergrößerung ausgewertet und die so erhaltenen Kurven unter Anwendung der Gradationskurven des verwendeten Plattenmaterials korrigiert.

Versuchsergebnisse im Ultraviolett.

1. Das Auflösungsvermögen von serienmäßig in der Fabrikation hergestellten Schirmen wurde an Hand der Fig. 4 und 5 bestimmt. Die Bilder

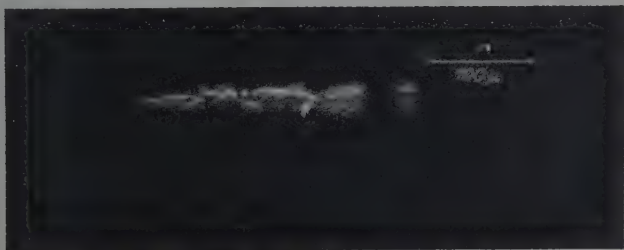


Fig. 4. Fabrikationsschirm. Auflösungsvermögen: $14,0 \mu$.

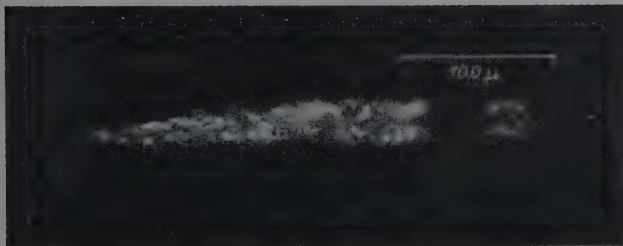


Fig. 5. Fabrikationsschirm. Auflösungsvermögen: $14,7 \mu$.

zeigen eine durch die verhältnismäßig rauhe, grobkörnige Oberflächenbeschaffenheit dieser Schirme bedingte Bildbeeinträchtigung. Da vermutet wurde, daß die Körnigkeit der Schirmoberfläche einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Auflösungsvermögens hat, wurden durch ein Preßverfahren zwei Schirme mit besonders glatter Oberfläche hergestellt. Die Leuchtsubstanz war für beide Schirme die gleiche, lediglich die Körnig-

keit war stark verschieden, das feinkörnige Leuchtmaterial wurde durch entsprechend langdauernde Sedimentation gewonnen. Die Fig. 6 und 7 mögen den Unterschied in der Körnigkeit des verwendeten Leuchtmaterials veranschaulichen. Das Bild des Helldoppelkeiles auf dem grobkörnigen gepreßten Leuchtschirm gibt Fig. 8, das auf dem feinkörnigen gepreßten Fig. 9 wieder. Die durch die glattere Oberfläche erreichte Verbesserung des Auflösungsvermögens ist beachtlich; jedoch ist wider Erwarten das



Fig. 6. Körner der Leuchtfarbe nach dem Aufschütteln.



Fig. 7. Körner der gleichen Leuchtfarbe nach 2 Stunden Sedimentationszeit.

Auflösungsvermögen des aus groben Körnern hergestellten Leuchtschirmes noch etwas besser als das Auflösungsvermögen des aus feinen Leuchtkörnern hergestellten Schirmes. Diese geringe Verschlechterung bei Benutzung von feinkörnigem Leuchtmaterial liegt wohl innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode, sie kann aber auch physikalisch bedingt sein durch die vielen nichtleuchtenden Teilchen, die bei der Auswahl der feinkörnigen Leuchtfarbe in größerer Menge anfallen als bei Verwendung von normaler Leuchtsubstanz. Ein Vergleich der Fig. 8 und 9 zeigt, daß die Bildbeeinträchtigung durch die nichtleuchtenden Teilchen bei dem feinkörnigen

- Schirm erheblich größer ist als bei dem normalen Schirm. Um den Einfluß dieser nichtleuchtenden Partikel auszuschalten, wurde der Schirm während der Aufnahme bewegt, so daß fortdauernd andere Stellen des Leucht-



Fig. 8. Grobkörniger Leuchtschirm mit gepreßter Oberfläche. Auflösungsvermögen: $11,4 \mu$.

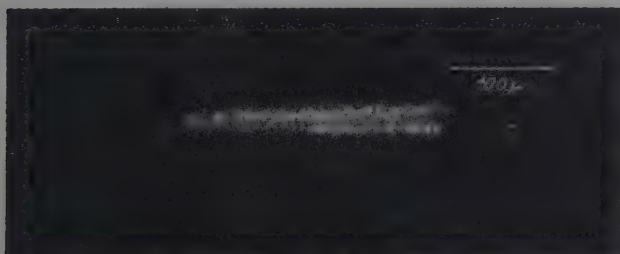


Fig. 9. Feinkörniger Leuchtschirm mit gepreßter Oberfläche. Auflösungsvermögen: $12,1 \mu$.

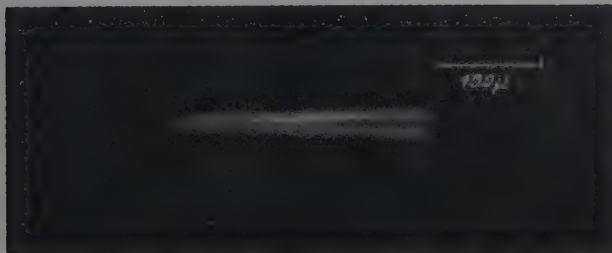


Fig. 10. Wie 9, während der Aufnahme bewegt. Auflösungsvermögen: $8,3 \mu$.

schirmes zur Bilderzeugung herangezogen wurden. Die erreichte Verbesserung des Auflösungsvermögens ist wesentlich, die Bildbeeinträchtigung ist erheblich geringer geworden (Fig. 10).

Ein weiterer Faktor von bemerkenswertem Einfluß auf das Auflösungsvermögen eines Leuchtschirmes ist die Streuung. Zum Beweis dieser Annahme wurde bei der Herstellung eines Schirmes mit glatter Oberfläche aus

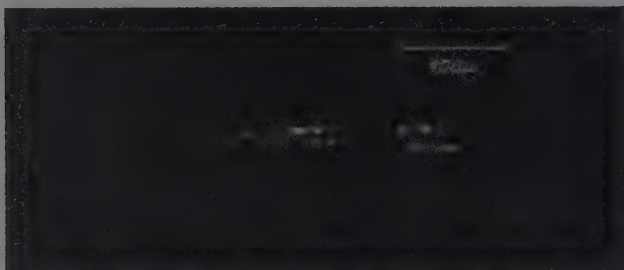


Fig. 11. Wie 9, mit Rußbeimischung. Auflösungsvermögen: $7,3 \mu$.

feinkörnigem Leuchtmaterial zur Beseitigung der Streuung unter die Leuchtsubstanz Ruß gemischt. Das Bild des Helldoppelkeiles auf dem nicht bewegten Schirm gibt Fig. 11 wieder. Durch die Verringerung der

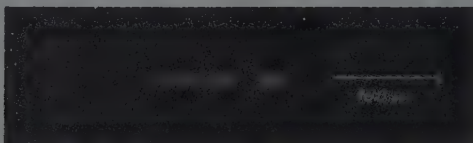


Fig. 12. Wie 11, während der Aufnahme bewegt. Auflösungsvermögen: $5,7 \mu$.



Fig. 13. Wie 12, jedoch Dunkeldoppelkeil. Auflösungsvermögen: 6μ .

Streuung wurde das Auflösungsvermögen weiterhin verbessert, naturgemäß tritt durch die jetzt erheblich größere Anzahl der nichtleuchtenden Partikel eine Verschlechterung des Bildes ein. Zur Beseitigung des ungünstigen Einflusses nichtleuchtender Teilchen wurde der Schirm während der Aufnahme wieder bewegt (Fig. 12) und dadurch eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens erreicht. Fig. 13 gibt zum Vergleich das Bild des Dunkeldoppelkeiles auf dem gleichen Schirm bei denselben

Versuchsbedingungen wieder. Eine Gegenüberstellung der Fig. 12 und 13 zeigt, daß die Verwendung beider Doppelkeile zu den gleichen Werten für das Auflösungsvermögen führt.

Naturgemäß sind der Einfluß der nichtleuchtenden Teilchen und der Einfluß der Oberflächenrauigkeit bei Benutzung eines Einkristallschirmes ausgeschaltet, während der Einfluß der Streuung durch Fortfall der Kristallflächen (beim Vielkristallschirm) wesentlich verringert ist. Bei Verwendung

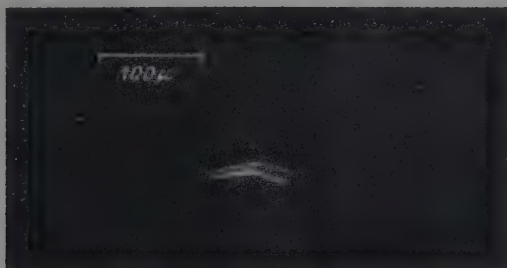


Fig. 14. Barium-Platincyanürkristall. Auflösungsvermögen: $5,1 \mu$.

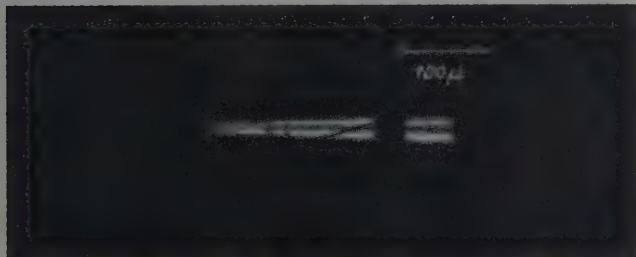


Fig. 15. Barium-Platincyanürkristall. Auflösungsvermögen: $5,1 \mu$.

eines Barium-Platincyanürkristalls wurden daher sehr klare, von Bildbeeinträchtigung freie Bilder nach Fig. 14 und 15 erhalten. In Fig. 14 verläuft das gleichmäßig scharfe Bild des Doppelkeils über eine Kristallkante, ein Einfluß der Kristalldicke auf die Bildgüte ist nicht festzustellen. Das Auflösungsvermögen dieses Einkristallschirmes wurde an Hand einer, zur Reproduktion schlecht geeigneten und darum hier nicht wiedergegebenen Aufnahme zu $4,4 \mu$ bestimmt. (Ganz allgemein kann die Auswertung der Photoplatten auf Grund der erheblich größeren Bildschärfe wesentlich genauer und einwandfreier erfolgen, als auf den hier wiedergegebenen Re-

produktionen. Die Unterbrechungen in den Doppelkeilbildern sind durch Absorptionsstellen im Ultraviolettfilter verursacht.)

2. Zur Erhärtung der mit Hilfe der Doppelkeilmethode gewonnenen Versuchsergebnisse wurde bei 3 Schirmen das Auflösungsvermögen nach der Methode der Kantenschärfe bestimmt. Die Abbildung einer scharfen Kante auf den Schirmen wurde in der bereits beschriebenen Weise ausgewertet. Tabelle 1 soll einen Überblick über die nach beiden Methoden erzielten Meßresultate geben. Wie aus der Gegenüberstellung der Werte für das Auflösungsvermögen hervorgeht, weichen die nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse nur um innerhalb der Fehlergrenzen liegende Beträge voneinander ab. Die beiden an sich verschiedenen Definitionen des Auflösungsvermögens führen experimentell zu den gleichen Ergebnissen, so daß das Auflösungsvermögen eines Leuchtschirmes sehr wohl nach der in den meisten Fällen einfacheren Methode der Kantenschärfe bestimmt werden kann.

Tabelle 1.

Schirm	Auflösungsvermögen	
	nach der Kantenmethode	nach der Doppelkeilmethode
Fabrikationschirm	12 μ	14,3 μ
Schirm mit glatter Oberfläche	11,5	11,4
Barium-Platincyankristall	5,1	4,4

Versuchsanordnung zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei Erregung des Leuchtschirmes durch Kathodenstrahlen.

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei Kathodenstrahlerregung wurde die Methode der Kantenschärfe gewählt, da die Doppelkeilmethode den Bau einer elektronenoptischen Verkleinerungsapparatur verlangt, während die Ermittlung des Auflösungsvermögens mit Hilfe der Kantenschärfe sich unter Benutzung des Übermikroskopes auf folgende Weise ausführen läßt. Entsprechend der schematischen Zeichnung (Fig. 16) war ein Lichtmikroskop, vor dessen Objektiv der zu untersuchende Leuchtschirm befestigt war, in das Betrachtungsrohr des Projektionstubus des Übermikroskopes eingebaut. Der Leuchtschirm wurde durch die lediglich mit der Kondensorspule beeinflussten Kathodenstrahlen erregt. Die abzubildende scharfe Kante war kurz vor dem Schirm in den Weg der Kathodenstrahlen eingefügt. Das durch das Lichtmikroskop vergrößerte Schirmbild dieser Kante wurde photographisch aufgenommen. Die Auswertung dieser so erhaltenen Aufnahmen erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

V Versuchsergebnisse zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei Erregung des Leuchtschirmes durch Kathodenstrahlen.

Die erhaltenen Werte für das Auflösungsvermögen eines fabrikationsmäßig hergestellten Schirmes bewegen sich zwischen 70 und 109 μ . Der Grund für die verhältnismäßig große Streuung der Meßergebnisse untereinander ist in dem Umstand zu suchen, daß das elektronenoptische Bild der Kante während der verhältnismäßig langen Belichtungsdauer (auf Grund von Spannungsschwankungen oder mechanischen Erschütterungen) nicht ruhig bleibt, so daß die Übergangskontur eine zusätzliche Verwaschung erfährt, die die Werte für das Auflösungsvermögen zu groß erscheinen läßt. Bei Außerachtlassung des nur einmal gemessenen Wertes von 109 μ , bei dem die Fälschung durch die Bildunruhe offenbar besonders groß sein dürfte, führen die restlichen Meßergebnisse zu einem Mittelbetrag für das Auflösungsvermögen von 75 μ , von dem jedoch zu erwarten ist, daß er auf Grund der Bilderverwaschung ebenfalls einen zu großen Wert angibt. Die größte Wahrscheinlichkeit unter allen Meßresultaten ist vielmehr dem kleinsten gemessenen Werte von 70 μ zuzusprechen. Es kann jedoch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, daß hierbei bereits die durch die Bildunruhe bedingte Fälschung vollständig ausgeschaltet ist, obwohl dies sehr wahrscheinlich ist, da trotz vieler Messungen kein kleinerer Wert für das Auflösungsvermögen ermittelt werden konnte. Auf jeden Fall kommt diesem Wert die Bedeutung einer oberen Grenze für das Auflösungsvermögen zu.

Herrn Dipl.-Ing. H. Diebold danke ich für wertvolle experimentelle Unterstützung bei den zahlreichen erforderlichen Aufnahmen, sowie für anregende Diskussionen.

Literatur.

M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie. Berlin, Springer, 1940. — H. Stinzinger, ZS. f. wiss. Photogr. 29, 266, 1930. — E. Gretener, ZS. f. wiss. Photogr. 38, 248, 1940.

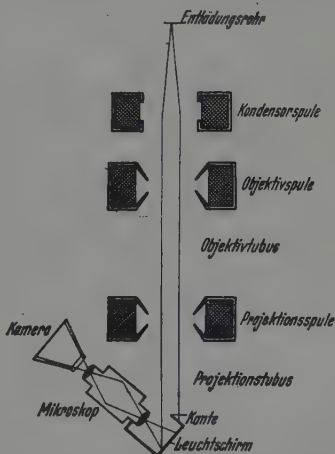


Fig. 16. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Auflösungsvermögens bei Kathodenstrahlerregung.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Zur Geschwindigkeitsverteilung der Feldelektronen.

Von G. Richter.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1942.)

Aus der Theorie der Feldemission wird die Verteilung der Geschwindigkeiten der Feldelektronen normal und tangential zur emittierenden Oberfläche abgeleitet. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung ergibt sich im ersten Fall etwa dreimal so groß wie im zweiten und liegt für praktisch erreichbare Feldstärken in der Größenordnung einiger zehntel eV. Die bisher vorliegenden Beobachtungen zeigen dagegen eine rund zehnmal größere Verteilungsbreite. Diese starke Verbreiterung gegenüber dem theoretischen Wert ist wahrscheinlich auf Störungen durch Feldverzerrungen in der Versuchsanordnung zurückzuführen.

Die bei hohen Feldern aus kalten Metallen in das Vakuum austretenden Elektronen besitzen, ähnlich wie im thermischen Emissionsstrom, keine nach Größe und Richtung einheitliche Geschwindigkeit. Diese Unschärfe der Energie ist nun z. B. für die Beurteilung des bestmöglichen Auflösungsvermögens eines Feldelektronenmikroskops von Bedeutung. Und zwar kann hierbei sowohl die Verteilung der Geschwindigkeiten normal als auch tangential zur emittierenden Oberfläche von bestimmendem Einfluß sein. Im folgenden sei daher diese Energieverteilung im Strom der Feldelektronen einer kurzen Betrachtung unterzogen, die in einfacher Weise aus der Theorie [1, 2] der Feldemission zu entnehmen ist. Bei praktisch erreichbaren Feldstärken wird man danach eine Halbwertsbreite von nur einigen zehntel eV erwarten.

Experimentelle Untersuchungen von Müller [3] und von Henderson und Mitarbeitern [4–6] ergaben dagegen ziemlich ausgedehnte Verteilungskurven von etwa zehnfacher Breite, die, wie Henderson und Dahlstrom [6] an einigen Beispielen zeigten, Feldstärken von über $2 \cdot 10^8$ V/cm entsprechen. Eine nähere Auswertung der Beobachtungen wird insbesondere durch die Unkenntnis der wahren Feldstärke an der Kathodenoberfläche erschwert. Da aber jedenfalls die Annahme eines derart starken Feldes unwahrscheinlich ist, mag abschließend erörtert werden, inwieweit die durch Feldverzerrungen in der Versuchsanordnung bewirkte Streuung der Elektronengeschwindigkeiten bereits ausreichen kann, die beobachtete Verbreiterung zu verursachen.

1. *Allgemeines zur Energieverteilung.* Die Elektronenemission kalter Metalle bei hohen Feldstärken beruht bekanntlich auf der Möglichkeit der aus dem Metallinnern gegen die Oberfläche anlaufenden Elektronen den Potentialwall an der Grenze gegen das Vakuum (Fig. 1) mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit D zu durchdringen. Dabei hängt D nur ab von dem Energieanteil ϵ_x , der von der Geschwindigkeitskomponente v_x des Metallelektrons senkrecht zur Oberfläche herührt. Die tangentialen Komponenten v_y und v_z bleiben bei einem Durchgang durch die Potentialschwelle erhalten und ebenso bleibt v_x ungeändert, sofern man sich im Außenraum, ebene Felder vorausgesetzt, auf eine Stelle gleichen Potentials wie im Metallinnern bezieht.

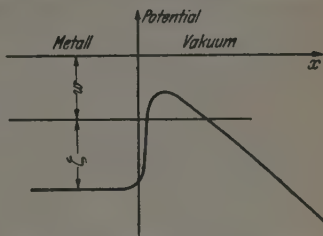


Fig. 1. Der Potentialwall an der Grenzfläche Metall-Vakuum.

Der Strom der Elektronen, die pro cm^2 das Metall mit Geschwindigkeiten zwischen v_x und $v_x + dv_x$ usw. verlassen, beträgt dann

$$J = e D(\epsilon_x) \cdot 2f \cdot (m/h)^3 v_x dv_x dv_y dv_z, \quad (1)$$

worin der Faktor rechts von D die Zahl der sekundlich pro cm^2 von innen auf die Oberfläche mit einer im obigen Intervall gelegenen Geschwindigkeit auftreffenden Elektronen darstellt und e , m und h die übliche Bedeutung haben [7]. Für die Fermi-Funktion f kann bei normalen Temperaturen ($T \approx 0$) dem vorliegenden Zweck entsprechend mit ζ als Grenzeenergie gesetzt werden:

$$f = 1 \text{ solange } \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) < \zeta, \text{ sonst } f = 0.$$

Von D interessiert im wesentlichen nur sein Verlauf in der Nähe von ζ , da für nicht zu starke Felder der Hauptteil der Feldelektronen nur von den obersten Energiezuständen geliefert wird. Ist w die Austrittsarbeit und E die Feldstärke, so gilt [7]

$$D = D_0 \cdot e^{-(\zeta - \epsilon_x)/\beta}, \quad (2)$$

wo bei Berücksichtigung der Bildkraft

$$D_0 = e^{-\frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m} w^{3/2}}{h e E} \varphi(u)} \quad (3)$$

und

$$\frac{1}{\beta} = 4\pi \frac{\sqrt{2m} w}{h e E} \left[\varphi(u) - \frac{2}{3} u \frac{d\varphi}{du} \right]. \quad (4)$$

Dabei ist $\varphi(u)$ eine von Nordheim [2] tabellarisch angegebene Funktion des Arguments $u = \sqrt{e^3 F}/w$. Es mag hierzu bemerkt werden, daß sie im Intervall $u = 0$ bis 0,9 mit einem mittleren Fehler von nur etwa $\pm 1,5\%$ durch die einfache Formel

$$\varphi(u) = 1 - 1,717 (1 - \cos u) \quad (5)$$

interpoliert werden kann. Über $u = 0,9$ nimmt φ schneller ab als nach (5) und verschwindet für $u = 1$. Nach (5) ersieht man nun leicht, daß in (4) die $[\cdot]$ Werte von 1 bis $\sim 1,15$ annimmt, wenn u von 0 bis 0,9 steigt. Man kann also für gewöhnlich ($u < 0,9$) die $[\cdot] \approx 1$ setzen.

Wenn wir nun in (1) die Energiegrößen

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} m v_x^2, \quad \varepsilon_t = \frac{1}{2} m (v_y^2 + v_z^2) \quad (6)$$

einführen und alle Stromanteile zusammenfassen, die bei gegebenem ε_x von Elektronen gleicher tangentialer Geschwindigkeit herrühren, so erhalten wir bei Beachtung, daß dann $m \sum_{\varepsilon_t = \text{const}} dv_y dv_z = 2\pi d\varepsilon_t$,

$$J = J_0 \beta^{-2} e^{-\zeta - \varepsilon_x/\beta} d\varepsilon_x d\varepsilon_t, \quad \text{wo } \varepsilon_x + \varepsilon_t \leq \zeta. \quad (7)$$

Hierin ist

$$J_0 = 4\pi e m \beta^2 h^{-3} D_0 \quad (8)$$

der Gesamtstrom der Feldelektronen [7].

Für die Energieverteilung in der normalen, bzw. tangentialen Richtung folgt durch Summation über alle $\varepsilon_t \leq \zeta - \varepsilon_x$, bzw. über alle $\varepsilon_x \leq \zeta - \varepsilon_t$, wenn noch im Sinne unserer Näherung $\zeta/\beta \gg 1$ angenommen wird:

$$J_x = J_0 e^{-(\zeta - \varepsilon_x)/\beta} \quad (\zeta - \varepsilon_x)/\beta \gg 1, \quad (9)$$

$$J_t = J_0 e^{-\varepsilon_t/\beta} \quad \varepsilon_t/\beta \gg 1. \quad (10)$$

2. Numerische Ergebnisse. Im praktischen Maßsystem, J in A/cm², E in V/cm, w , ε , ζ und β in eV, wird

$$J_0 = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{E^3}{w} e^{-6,86 \cdot 10^7 \frac{w^{3/2}}{E} \varphi(u)}, \quad u = 3,78 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{E}}{w}, \quad (11)$$

und solange $u < 0,9$ mit der Näherung $[\cdot] = 1$ in (4):

$$\beta = 0,97 \cdot 10^{-8} \frac{E}{\sqrt{w}}. \quad (12)$$

Den Verlauf der Verteilungskurven zeigt Fig. 2, welche mit β als Einheit der Energie sogleich für alle Verhältnisse gilt.

Die Verteilungsdichte der Energie in der Normalenrichtung steigt nach dem ersten Stromeinsatz schnell an, erreicht im Abstand β ein Maximum vom Betrage $J_0/\beta e$, um dann etwa exponentiell abzufallen. Die Halbwertsbreite beträgt

$$b_n = 2,45 \beta = 2,40 \cdot 10^{-8} \frac{E}{\sqrt{w}}. \quad (14)$$

Im Mittel ist die Energie um 2β niedriger als am Stromeinsatz.

Die Häufigkeit des Energieanteils parallel zur Oberfläche nimmt mit zunehmender Energie ε_t exponentiell ab mit der Halbwertsbreite

$$b_t = 0,69 \beta = 0,67 \cdot 10^{-8} \frac{E}{\sqrt{w}}. \quad (15)$$

Im Mittel gilt $\bar{\varepsilon}_t = \beta$. Der Streubereich der Energien ist also in der tangentialen Richtung etwa 3mal kleiner als in der normalen.

An Wolfram ($w = 4,5$ eV) hat man z. B. bei

$$E = 3 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$$

zu erwarten $J_0 \approx 7 \text{ A/cm}^2$,
 $b_n = 0,94 \text{ eV}$ und $b_t = 0,09 \text{ eV}$.

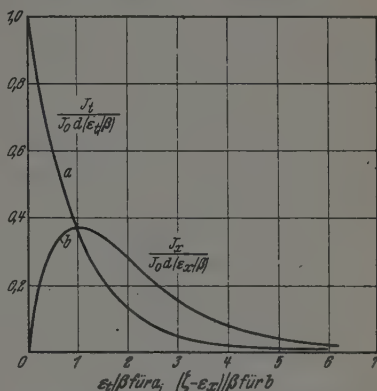


Fig. 2. Energieverteilung der Feldelektronen, *a* tangential und *b* normal zur emittierenden Fläche. J_t bzw. J_n Stromanteil der Feldelektronen im Energieintervall $d\varepsilon_t$, bzw. $d\varepsilon_n$, aufgetragen in Einheiten $J_0 d\varepsilon_t/\beta$, bzw. $J_0 d\varepsilon_n/\beta$ als Funktion von ε_t/β , bzw. $(\zeta - \varepsilon_n)/\beta$.

3. Vergleich mit bisherigen Beobachtungen. Die von Müller [8] und von Henderson und Mitarbeitern [4, 5, 6] an Wolfram beobachteten Verteilungskurven weisen eine Halbwertsbreite von etwa 3 bis 4 Volt auf und zeigen trotz Berücksichtigung möglicher Störungen durch Sekundärelektronen eine unerwartete Ausdehnung bis über 10 Volt in Richtung langsamer Elektronen. Selbst Elektronen 10 e-Volt unterhalb der Fermi-Grenze müßten danach in merklicher Anzahl den Potentialwall an der Metalloberfläche (Fig. 1) durchdrungen haben, während doch nach (14) der Halbwertsbreite von 3 Volt ein Feld $> 2 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$ entspricht, das eine Stromdichte $> 10^{10} \text{ A/cm}^2$ an den Emissionspunkten verursachen würde, was unmöglich erscheint. Bei derart hohen Feldern wäre allerdings in (1) für D an Stelle des Näherungswertes (2) um ζ besser ein genauerer Ausdruck zu benutzen, der aus (3) durch Vertauschen von w mit $w + \zeta - \varepsilon_x$ hervor-

geht, aber dies würde — jedenfalls solange noch $u < 1^*$) — die zu erwartende Geschwindigkeitsverteilung nur verschärfen und damit die zur Deutung der Beobachtungen erforderliche Feldstärke weiter hinaufsetzen. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei den Versuchen sekundäre Ursachen eine Verbreiterung der Energieverteilung bewirkt haben, zumal das Endresultat der Theorie [2], der Ausdruck für den Gesamtstrom (11), durch viele Beobachtungen in seinem allgemeinen Verlauf, in einem Falle von R. Haefner [9] sogar zahlenmäßig recht gut bestätigt ist.

Eine der möglichen Fehlerquellen, welche in den zitierten Arbeiten [3—6] anscheinend als vernachlässigbar angesehen wird, möge hier genauer diskutiert werden, nämlich der

Einfluß von Feldverzerrungen auf den zu messenden Vorgang. Zur Beobachtung der Energieverteilung der Feldelektronen wird zumeist die Anordnung eines Zylinder- oder Kugelkondensators gewählt, in der ein Draht oder eine Spitze als Kathode von einer netzförmigen Anode und einer dahintergestellten massiven Brems Elektrode umgeben ist.

Störung an der Kathode. Da die Feldemission im allgemeinen von einzelnen bevorzugten Punkten der Kathode, von submikroskopisch hervortretenden Spitzen [8] ausgeht, sind gerade in unmittelbarer Nähe einer Emissionsstelle starke Feldverzerrungen zu erwarten (Fig. 8). Der Verlauf

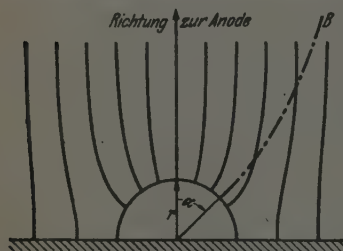


Fig. 8. Feldlinien und Elektronenbahn B an spitzenartigen Erhebungen der Kathode.

der Feldlinien und der Faktor u der Feldüberhöhung lassen sich für eine Spitze von der Form eines halben Rotationsellipsoids oder für längliche Wälle vom halbelliptischen Querschnitt angeben [10]. Eine Halbkugel hat z. B. $u = 3$. Bei nicht zu flachen Erhebungen, etwa für $u \gtrsim 3$, wird nun das Feld vor der Spitze bis zu Entfernungen von der Ordnung des Krümmungsradius r der Spitze

ungefähr normal zur Oberfläche verlaufen. Ein die Kathode verlassendes Elektron wird zu Beginn seiner Bewegung nahezu in der Anfangsrichtung eine Strecke der Größenordnung r zurücklegen, bevor es den Bereich des lokalen Spitzenfeldes verläßt. Dabei erhält es eine tangentielle Bewegungsenergie ϵ_t von etwa $\frac{1}{2} e r E_s \sin^2 \alpha$, wenn wir als mittlere

*) Für den praktisch wohl nicht realisierbaren Fall $u > 1$, bei dem das Maximum des Potentialwells die Fermi-Grenze unterschreitet, bedürfen unsere Formeln einer Revision.

Feldstärke den halben Spitzenwert E_s einsetzen und α die Anfangsneigung der Bahn gegen die Richtung zur Anode bedeutet. Der genaue Wert des Zahlenfaktors hängt naturgemäß stark von der speziellen Form und der Lage der Spitze gegen das Feld, sowie vom Ausgangspunkt der Bahn ab. Für die Halbkugel z. B. ergibt eine graphische Verfolgung der unter $\alpha = 45^\circ$ beginnenden Elektronenbahn $\varepsilon_t = 0,16 \cdot e \cdot r \cdot E_s$. Bei schärferen Spitzen wird im allgemeinen der Faktor mit \tilde{u} wachsen. Setzt man schätzungsweise $E_s = 3 \cdot 10^7$ V/cm und $r = 1$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm, so hat man also z. B. im Falle der Halbkugel eine seitliche Bewegungsenergie von rund 5 bis 25 e-Volt zu erwarten.

Dieser Energiebetrag muß bei einer ebenen Anordnung (Plattenkondensator) in vollem Umfange für den Anlauf gegen die Bremsselektrode fehlen und also zu einer Energieunschärfe von mehreren e-Volt in Richtung langsamer Elektronen führen, welche proportional der angelegten Spannung wächst.

Das gleiche gilt im Falle der zylindrischen Anordnung für den Energieanteil von den tangentialen Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Achse des Kathodendrahtes, wovon u. a. der in diesem Fall experimentell [6] festgestellte, über Erwarten große Strom energiearmer Elektronen herrühren mag. Die tangentialen Komponenten in einer Ebene senkrecht zur Drahtachse haben dagegen, wie im Falle der thermischen Emission bei W. Schottky [11], wegen des Flächensatzes einen im Verhältnis der Quadrate der Radien von Anode und Kathode geschwächten, in unserem Falle also praktisch keinen Einfluß auf die Verteilungskurve der Energie.

Bei einer Spitzenkathode vor einer halbkugelförmigen Anode verschwindet der störende Einfluß aller nicht zu großen Tangentialgeschwindigkeiten aus dem gleichen Grunde, solange das Feld im Bereich der Elektronenbahn einer Zentralkraft entspricht. Wenn also diese Anordnung auch eine besonders günstige ist, so ist hier ebenso wie bei der Zylinderelektrode zu bedenken, daß schon eine geringe Abweichung vom idealen Aufbau der Elektroden leicht zu einer merklichen Verbreiterung der gemessenen Energieverteilung führen kann.

Wir kommen nun zur Betrachtung einer weiteren Fehlerquelle, nämlich der

Störung am Beschleunigungsgitter, an dem die Elektronen bei ihrem Fluge durch die Maschen eine Ablenkung erfahren können. Um diesen Einfluß abzuschätzen, betrachten wir ein ebenes Steggitter aus Runddraht vom Radius ϱ und der Maschenweite a im Plattenkondensator mit den Plattenabständen D_1 und D_2 vom Gitter. Das Potential Φ dieser An-

ordnung¹⁾ kann unter der Voraussetzung D_1 und $D_2 \gg a$, $a \gg \pi \varrho$ in folgender Weise in den Koordinaten der Fig. 4 geschrieben werden:

$$\Phi = U_0 - Q \ln \left(\sin^2 \frac{\pi}{a} x + \operatorname{Sin}^2 \frac{\pi}{a} y \right) + Q \frac{2\pi}{a} \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} y + Q \ln \sin^2 \frac{\pi \varrho}{a}, \quad (16)$$

wo

$$Q = \frac{1}{2} U_0 \left[\frac{2\pi}{a} \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} + \ln \frac{a}{2\pi \varrho} \right]^{-1}.$$

Dabei ist U_0 das Potential des Gitters, während das der Endplatten gleich Null gesetzt ist. Die x -Komponente der Feldstärke wird

$$E_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x} = Q \frac{\pi}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} \cdot \left[\sin^2 \frac{\pi}{a} x + \operatorname{Sin}^2 \frac{\pi}{a} y \right]^{-1}. \quad (17)$$

Ein die Gitterzone durchfliegendes Elektron erhält einen Zuwachs seines seitlichen Impulses $m v_t$ um (τ = Zeit)

$$m \Delta v_t = \int_{-\infty}^{+\infty} e E_x d\tau. \quad (18)$$

Wir beschränken uns auf kleine Ablenkungen und kleine Bahnneigungen gegen die Normale der Gitterebene und können hier rechts in erster Näherung

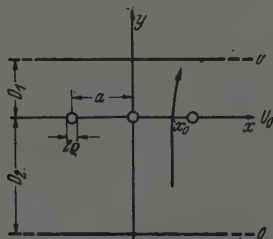


Fig. 4. Zur Ablenkung der Elektronen am Steggitter in einem Plattenkondensator.

$y = v_0 \tau$ und, da das Streufeld praktisch nur in unmittelbarer Nähe der Gitterdrähte wirksam ist, $x = x_0$ ($= \text{const}$) setzen (s. Fig. 4). Das Integral über E_x ergibt eine Funktion der Form $\operatorname{arctg} \left(\cotg \frac{\pi}{a} x_0 \operatorname{Tg} \frac{\pi}{a} y \right)$ und man erhält

$$m \Delta v_t = \frac{4 e Q}{v_0} \operatorname{arctg} \left(\cotg \frac{\pi}{a} x_0 \right), \quad (19)$$

¹⁾ Zum Fall $D_1 = D_2$ vgl. Ollendorf [10].

oder wenn man an Stelle der Geschwindigkeiten Δv_i und v_0 die entsprechenden Energien ΔU_i und U_0 in e-Volt einführt und sich auf die Gittermaschen $|x| < a$ bezieht,

$$\Delta U_i = U_0 \left(1 - 2 \frac{x_0^2}{a^2}\right)^2 \left[\frac{4 D_1 D_2}{a (D_1 + D_2)} + \frac{2}{\pi} \ln \frac{a}{2\pi \varrho} \right]^{-2}. \quad (20)$$

Ein Elektronenstrahl, in dem ursprünglich seitliche Geschwindigkeitskomponenten entsprechend einer „Vorstreuung“ U_i vorhanden waren, wird also nach dem Durchgang durch das Gitter die vergrößerte Streuung

$$U_{i\text{res}} = (\sqrt{U_i} + \sqrt{\Delta U_i})^2 \quad (21)$$

aufweisen, wobei zu bemerken ist, daß die Gitterstörung mit U_i an Wirksamkeit zunimmt. Diese seitliche Energieverteilung tritt nun wegen des Energiesatzes auch in der Strahlrichtung auf, da bei unserer Betrachtung alle Elektronen die gleiche Gesamtenergie haben sollten.

Unsere Ergebnisse lassen sich auch auf andere Gitterformen näherungsweise übertragen:

Ein quadratisches Netzgitter ist bezüglich seiner Streukraft etwa mit einem Steggitter der halben Maschenweite zu vergleichen, entsprechend einer Reduktion auf gleiche wirksame Drahtlänge.

Auch für eine zylindrische oder kugelförmige Anordnung bleibt (20) im wesentlichen erhalten, solange $a \ll D_{1,2}$, denn die Ablenkung erfolgt ja praktisch nur in unmittelbarer Nähe der Gitterdrähte. Man hat dabei lediglich den neuen Feldverhältnissen entsprechend $D_2 \gg D_1$ zu setzen und folgende Korrekturen zu beachten, die sich aber zum Teil kompensieren: Im Kugelkondensator bewegen sich die Elektronen im Bremsraum in einem Zentralfeld, so daß sich die Wirkung der Gesamtstreuung $U_{i\text{res}}$ auf die Verteilungskurve nach dem Flächensatz um den Faktor $(R/r)^2$ vermindert, wo R den Radius der Brems Elektrode und r den des Gitters bezeichnet. Dieser Effekt wird jedoch zum Teil kompensiert durch die — bei kleinem Durchgriff am Gitter — gerade um den gleichen Faktor vergrößerte Gitterstreuung ΔU_i , welche die gegenüber dem ebenen Fall vermehrte Ladungsdichte auf den Gitterdrähten erzeugt. Man erhält so als wirksame Verbreiterung $(r \sqrt{U_i}/R + \sqrt{\Delta U_i})^2$. Bei zylindrischen Elektroden gilt hierfür in der axialen Richtung $(\sqrt{U_i} + \sqrt{\Delta U_i} (R/r - 1)/\ln(R/r))^2$, in der zirkularen $(r \sqrt{U_i}/R + \sqrt{\Delta U_i} (1 - r/R)/\ln(R/r))^2$.

Als praktisches Beispiel¹⁾ sei $a = 1/2$ mm, $2\varrho = 0,1$ mm, $D_1 = 10$ mm, $D_2 \gg D_1$, $R = 2r$ und $U_0 = 7000$ Volt gesetzt. Nach (20) folgt dann

¹⁾ Was etwa den Anordnungen in [3] und [6] entspricht.

maximal $\Delta U_t \approx 1$ e-Volt. Weiter mag als „Vorstreuung“ $U_t = 9$ e-Volt angenommen werden, was einer Neigung der Elektronenbahn von nur 20° gegen die Normale der Gitterfläche entspricht und auch im Falle des Kugelkondensators [3] leicht von Unvollkommenheiten in Form und Aufbau der Elektroden herrühren kann. Die wirksame Streuung wäre damit selbst im günstigen Fall der Kugelanordnung etwa 6 e-Volt, in welcher Größenordnung auch die gemessenen Werte liegen.

Zusammengefaßt ergibt sich also, daß bei den bisher vorliegenden Beobachtungen schon die rein geometrisch bedingte Feldverzerrung in der Versuchsanordnung die über Erwarten große Breite der Energieverteilung verursacht haben kann, so daß sie zu einem Vergleich mit unseren theoretischen Ergebnissen noch nicht geeignet sind.

Literatur.

- 1] R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928. — 2] L. Nordheim, ebenda **121**, 626, 1928. — 3] Erwin W. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — 4] Jos. E. Henderson, R. K. Dahlstrom, Frank R. Abott, Phys. Rev. **41**, 261, 1932. — 5] R. K. Dahlstrom, K. V. McKenzie u. J. E. Henderson, ebenda **48**, 484 (A), 1935. — 6] Jos. E. Henderson u. R. K. Dahlstrom, ebenda (2) **55**, 473, 1939. — 7] A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. 24/2, S. 441. — 8] W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923. — 9] R. Haefel, ebenda **116**, 604, 1940. — 10] F. Ollendorf, Potentialfelder. Berlin 1932. — 11] W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914.
-

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik
der Siemens & Halske A.-G.)

Zum Auflösungsvermögen der Emissionsmikroskope.

Von J. Dosse und H. O. Müller.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1942.)

1. Einleitung.

Nachdem Brüche und Knecht¹⁾ mit dem Johannsonschen Immersionsobjektiv²⁾ bei der Abbildung elektronenemittierender Flächen einen Auflösungs Wert von $3\ \mu$ erreicht hatten, der also noch merklich über der Auflösungsgrenze des Lichtes liegt, ist über Verbesserungen dieser Anordnung hinsichtlich der Auflösung längere Zeit nicht mehr berichtet worden. Dagegen wurden mit einer anderen Anordnung, dem Feldemissionsmikroskop von E. W. Müller³⁾, Auflösungs werte von einigen $m\mu$ erzielt⁴⁾ und damit die Auflösungsgrenze des Lichtes entscheidend unterschritten. Als erschwerender Umstand für die Verbesserung der Auflösungs werte des Johannsonschen Immersionsobjektivs wurde damals die Störung des Abbildungsfeldes durch Oberflächenrauhigkeiten und durch Raumladungen angegeben⁵⁾ und von einem von uns als grundsätzliches Hindernis bezeichnet⁶⁾. Inzwischen haben neuere Arbeiten gezeigt, daß man auch mit dem Immersionsobjektiv sublichtmikroskopische Auflösungen erzielen kann, wenn man die Feldstärke vor der Kathode beträchtlich erhöht. So erreichten Mecklenburg⁷⁾ $140\ m\mu$ und Boersch⁸⁾ $70\ m\mu$.

Theoretische Überlegungen oder quantitative Experimente, die eine Beurteilung der Auflösungsgrenzen infolge des Raumladungsfehlers und des Fehlers durch Oberflächenrauhigkeiten zulassen, sind unseres Wissens bisher jedoch noch nicht bekannt geworden.

¹⁾ E. Brüche u. W. Knecht, ZS. f. Phys. **92**, 462, 1934; A. Recknagel, ebenda **117**, 689, 1941; insbes. S. 703. — ²⁾ E. Brüche u. H. Johannson, Naturwiss. **20**, 353, 1932. — ³⁾ E. W. Müller, ZS. f. Phys. **106**, 541, 1937. — ⁴⁾ Vgl. Fußnote ¹⁾, S. 421. — ⁵⁾ E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, S. 272 u. 234. Berlin, Springer, 1934. — ⁶⁾ H. O. Müller, Elektrot. ZS. **59**, 1189, 1938 (Vortrag vor den Jungingenieuren des VDE). ⁷⁾ Nach Angabe von E. Brüche, Vortrag über „Elektronenmikroskop, Übermikroskop und Metallforschung“, VDI, **18**, 2. 1942; vgl. auch „Elektronenmikroskopie“, herausgeg. von C. Ramsauer, 2. Aufl., 1942, S. 6. — ⁸⁾ H. Boersch, Naturwiss. **30**, 120, 1942, H. 8; diese Mitteilung wurde uns erst nach Einreichung der vorliegenden Arbeit bekannt.

Eine dritte Störungsquelle, die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode austretenden Elektronen, ist dagegen einer quantitativen Diskussion leichter zugänglich. So ist zunächst festgestellt worden¹⁾, daß die Geschwindigkeitsverteilung bei dem mit der damaligen Anordnung erreichten Auflösungsvermögen praktisch keine Rolle spielte, wenn die Spannung am Immersionsobjektiv über 300 Volt beträgt (Feldstärke vor der Kathode etwa 500 V/cm). Wie D. Langmuir²⁾ an Hand einer schematischen Durchrechnung eines einfachen Modells (homogenes Beschleunigungsfeld mit anschließender fehlerfreier Linse) gezeigt und Recknagel³⁾ für den Fall des Immersionsobjektivs theoretisch eingehender begründet hat, läßt sich der für das Auflösungsvermögen nachteilige Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen durch genügende Erhöhung der Feldstärke vor der Kathode unterdrücken. So findet Langmuir²⁾ für eine Feldstärke $E = 4 \text{ kV/cm}$ ein Zerstreuungsscheibchen von 250μ Durchmesser (etwa dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops entsprechend), für $E = 250 \text{ kV/cm}$ ein solches von 4μ ⁴⁾. Zwischen dem schon genannten experimentellen Auflösungswert von 3μ und dem auf Grund der damaligen Versuchsbedingungen sich ergebenden rechnerischen Wert findet Recknagel eine bemerkenswert gute Übereinstimmung³⁾ (vgl. jedoch S. 421). Daher muß man wohl damit rechnen, daß die untere

¹⁾ Vgl. z. B. Brüche-Scherzer, wie Fußnote ⁵⁾ vorige Seite, S. 108/109.

— ²⁾ D. B. Langmuir, Proc. Inst. Radio Eng. **25**, 977, 1937; insbesondere S. 989/990. — ³⁾ A. Recknagel, ZS. f. Phys. **117**, 689, 1941; insbes. S. 700 ff.

— ⁴⁾ Dieses Zerstreuungsscheibchen ist in der Ebene des Kreises der „kleinsten Verwirrung“ berechnet (engster Querschnitt im Strahlengang von fest vorgegebener Apertur), während bei Recknagel³⁾ der 4 mal so große Strahlquerschnitt in der Gaußschen Bildebene (= Ebene des Schnittpunktes der achsennahen Strahlen) betrachtet wird. Wir schließen uns hier der letzteren, auch sonst üblichen Betrachtungsweise an (vgl. z. B. die Arbeiten von Walter Glaser, Prag, zur Bildfehlertheorie des Elektronenmikroskops), wollen jedoch folgendes anmerken. Bildet man die nächste Umgebung eines Achsenpunktes ab, so ist die Intensitätsverteilung in der Gaußschen Bildebene für die Auflösung erfahrungsgemäß günstiger als in der Ebene des engsten Querschnittes (vgl. z. B. A. Gullstrand, Naturwiss. **14**, 653, 1926; insbes. Tafel I, Bild 6 und 8; ferner Handb. d. Phys. **18**, 103/104, 739, 1927). Der engste Querschnitt ist ziemlich gleichmäßig mit Strahlung erfüllt, während in der Gaußschen Bildebene ein sehr scharf ausgeprägtes Intensitätsmaximum auftritt. Für die Auflösung in der Ebene des engsten Querschnittes ist also dessen volle Größe, in der Gaußschen Ebene dagegen nur ein Bruchteil der Fleckgröße mit besonders hoher Intensität maßgebend; dieser Bruchteil muß merklich weniger als $\frac{1}{4}$ betragen, da die Auflösung in der Gaußschen Bildebene trotz 4 mal größeren Fleckdurchmessers merklich besser ist als in der Ebene des engsten Querschnittes. Diese Betrachtungen gelten jedoch nur für die *geometrischen* Bildfehler, insbesondere den Öffnungsfehler.

Auflösungsgrenze, die durch die Geschwindigkeitsverteilung gezogen ist, auch *praktisch* eine Rolle spielen kann.

Bis zu welcher Grenze sich die Verbesserung des Auflösungsvermögens durch Steigerung der Feldstärke treiben läßt, soll im folgenden gezeigt werden. Da man bei steigender Feldstärke an der Kathodenfläche aus dem Bereich der thermischen Emission schließlich zur kalten Emission (Feldemission) kommt, haben wir das durch das Geschwindigkeitsspektrum der Elektronen bedingte Auflösungsvermögen auch für den Fall der kalten Emission zu untersuchen, um eine untere theoretische Auflösungsgrenze für alle Emissionsmikroskope festzustellen.

2. Auflösungsvermögen und Geschwindigkeitsverteilung.

Wir wollen hier zwei Anordnungen betrachten, das Immersionsobjektiv (Fig. 1) und das Feldemissionsmikroskop in der in Fig. 2 dargestellten Form.

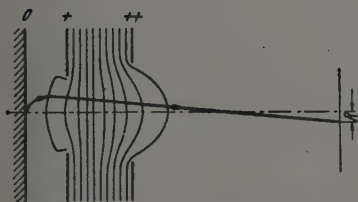


Fig. 1. Schema des Immersionsobjektiva.

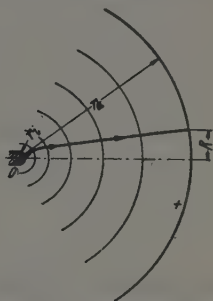


Fig. 2. Schema des Feldemissionsmikroskops.

$$R \approx 2 r_a \sqrt{\frac{U_0}{U}}, \quad U \approx E \cdot r_d, \quad \delta = \frac{R}{V} = R \cdot \frac{r_d}{r_a}.$$

a) *Immersionsobjektiv.* Da das Immersionsobjektiv mit ebener Kathode (Fig. 1) aufgeteilt gedacht werden kann in das praktisch homogene Beschleunigungsfeld unmittelbar vor der Kathode und die anschließende (Beschleunigungs-) Linse, ist die oben erwähnte schematische Anordnung von Langmuir in der betrachteten einbegriffen.

Das Auflösungsvermögen δ erklären wir wie üblich als den Halbmesser des Zerstreuungsscheibchens in der Bildebene (R , Fig. 1), dividiert durch die Vergrößerung, d. h. umgerechnet auf die Größenverhältnisse in der Dingebene. Wir erhalten dann nach Recknagel¹⁾ für das Immersionsobjektiv:

$$\delta_{IM} = 2 \frac{U_0}{E}, \quad (1)$$

¹⁾ A. Recknagel, ZS. f. Phys. 117, 689, 1941; insbes. S. 700ff.

worin E die vor der Kathode herrschende Feldstärke und U_0 die mittlere Anlaufspannung der Elektronen bedeutet, die die Emissionsfläche streifend verlassen.

b) *Feldemissionsmikroskop*. Zwecks Vereinfachung der Rechnung denken wir uns die Kathode und die Anode als zwei konzentrische Halbkugeln mit den Halbmessern r_i und r_a (Fig. 2). Die aus der Kathode mit irgendeiner Geschwindigkeit und unter irgendeiner Richtung austretenden Elektronen beschreiben in dem kugelsymmetrischen Feld Hyperbeln. Eine für unsere Zwecke bequeme Durchrechnung findet sich bei Ruska ¹⁾; wir entnehmen von dort die in Fig. 2 eingetragene Beziehung für R in dem Falle, daß ein Elektron mit der Anlaufspannung U_0 tangential zur Kathodenfläche startet. Hiermit erhalten wir das Auflösungsvermögen zu

$$\delta_{FM} = 2 \sqrt{\frac{U_0}{E}} r_i. \quad (2)$$

Vergleichen wir die beiden Auflösungsweite nach Gleichung (1) und (2), indem wir schreiben

$$\delta_{FM} = \sqrt{2 \delta_{IM}} r_i, \quad (3)$$

so erkennen wir, daß die Auflösung δ_{FM} des Feldemissionsmikroskops dann der Auflösung δ_{IM} des Immersionsobjektivs gleichkommt, wenn der Krümmungshalbmesser r_i gleich der Hälfte der aufzulösenden Strecke wird. Im allgemeinen darf man daher von der Anordnung mit ebener Kathode bei gleicher Feldstärke E bessere Auflösungsweite erwarten; dafür lassen sich aber hohe Feldstärken experimentell sehr viel leichter in der kugelsymmetrischen Anordnung erzielen.

Hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung, aus der wir die mittlere Anlaufspannung U_0 zu berechnen haben, unterscheiden wir zwei Fälle:

α) *Thermische Emission; Maxwell-Verteilung*. Der Strombeitrag dj der Elektronen, die eine zur Emissionsfläche tangentiale Geschwindigkeitskomponente v_t bzw. eine entsprechende Anlaufspannung U_t haben, ist ²⁾

$$dj = e^{-\frac{e U_t}{k T}} \cdot d \left(\frac{e U_t}{k T} \right) \quad (\text{vgl. Fig. 3}). \quad (4)$$

Der Mittelwert der Anlaufspannungen liegt bei $z_0 = 1$ (Fig. 3), d. h. es ist

$$U_{0 \text{ therm}} = \frac{k T}{e}. \quad (5)$$

¹⁾ E. Ruska, ZS. f. Phys. **83**, 684, 1933; insbes. S. 688 und Gleichung (17). — ²⁾ Vgl. z. B. J. Dosse, ebenda **115**, 530, 1940; insbes. S. 552, Gleichung (5).

β) *Kalte Emission (Feldemission); Fermi-Verteilung.* Aus der vorstehenden Arbeit von Richter¹⁾ entnehmen wir den Strombeitrag der Feldelektronen, die eine zur Kathodenfläche tangential Geschwindigkeitskomponente v_t bzw. eine entsprechende Anlaufspannung U_t haben, zu

$$dj \approx e^{-\lambda U_t} d(\lambda U_t) \quad (\text{vgl. Fig. 4}), \quad (6)$$

wobei

$$\lambda = 4\pi \frac{\sqrt{2me}}{h} \frac{\sqrt{W_0}}{E} \quad (7)$$

und eW_0 die Austrittsarbeit der Kathode ist. Gleichung (6) gilt unter der meist zutreffenden Voraussetzung, daß die Breite des Energiespektrums

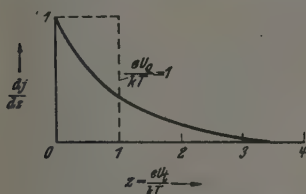


Fig. 3. Verteilung der Strombeiträge bei thermischer Emission.

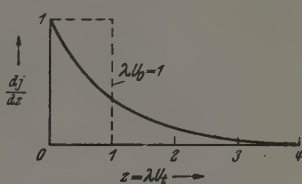


Fig. 4. Verteilung der Strombeiträge bei kalter Emission.

der Elektronen klein ist gegenüber der energetischen Höhenlage der Fermi-Kante. Man erhält also praktisch dieselbe Verteilung wie bei thermischer Emission. Die mittlere Anlaufspannung ist

$$U_{0 \text{ kalt}} = \frac{1}{\lambda} = c_1 \cdot \frac{E}{\sqrt{W_0}}, \quad (c_1 = 0,97 \cdot 10^{-8} \text{ cm V}^{1/2}). \quad (8)$$

Betrachten wir zunächst das Immersionsobjektiv. Im Bereich der thermischen Emission ergibt sich mit den Gleichungen (1) und (5)

$$\delta_{IM \text{ therm}} = 2 \cdot \frac{kT}{eE}. \quad (9)$$

Bei fester Temperatur T verändert sich also $\delta_{IM \text{ therm}}$ mit $1/E^2$, wie dies in Fig. 5 für zwei praktisch wichtige Temperaturen eingetragen ist. Bei Feldstärken der Größenordnung 10^7 V/cm setzt ziemlich plötzlich die Feldemission ein; wir wollen uns von dort ab die Temperatur T auf Null herabgesetzt denken, so daß wir es dann mit reiner Feldemission zu tun haben. Führen wir Gleichung (8) in (1) ein, so ergibt sich

$$\delta_{IM \text{ kalt}} = c_1 \cdot \frac{2}{\sqrt{W_0}}, \quad (10)$$

¹⁾ G. Richter, ZS. f. Phys. 119, 406, 1942; dort steht der Buchstabe β für unsere Größe $1/\lambda$ [vgl. Gl. (7)]. — ²⁾ Vgl. A. Recknagel, ebenda 117, 689, 1941; insbes. S. 700 ff.

also ein von der Feldstärke E unabhängiges Auflösungsvermögen. Für $W_0 \approx 5$ Volt (Wolfram) würde man den in Fig. 5 eingetragenen, verhältnismäßig niedrigen Wert von etwa $0,1 \text{ m}\mu$, also etwa die Größenordnung eines

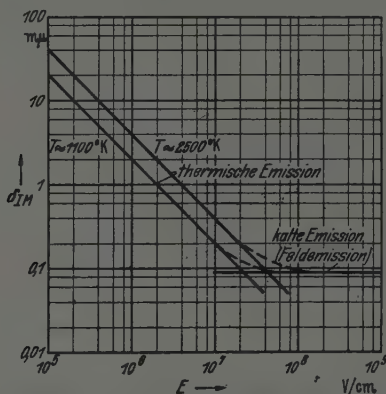


Fig. 5. Auflösungsgrenze δ_{IM} der Emissionsmikroskope mit ebener Kathode in Abhängigkeit von der Feldstärke E .

Atomhalbmessers erhalten, sofern eine solche Größenangabe sich noch als physikalisch sinnvoll herausstellt.

Zum Vergleich wollen wir noch die Auflösungswerte für die Anordnung mit kugelförmiger Kathodenfläche (Fig. 2) anschreiben. Mit Gleichung (2) und (5) erhalten wir

$$\delta_{FM \text{ therm}} = 2 \sqrt{\frac{kT}{eE}} r_i, \quad (11)$$

mit Gleichung (2) und (8)

$$\delta_{FM \text{ kalt}} = c_2 \cdot \frac{\sqrt{r_i}}{\sqrt{W_0}}, \quad (c_2 2 \sqrt{r_i} = 1,97 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{1/2} \text{ V}^{1/4}), \quad (12)$$

letzteres ebenfalls unabhängig von der Feldstärke E . Wie schon bemerkt, liegen die Zahlenwerte von $\delta_{FM \text{ therm}}$ und $\delta_{FM \text{ kalt}}$ jedoch im allgemeinen höher als $\delta_{IM \text{ therm}}$ und $\delta_{IM \text{ kalt}}$. So ergibt sich mit $W_0 = 5$ Volt und beispielsweise $r_i = 16 \text{ m}\mu$ ¹⁾ $\delta_{FM \text{ kalt}} \approx 1,7 \text{ m}\mu$ gegenüber $\delta_{IM \text{ kalt}} \approx 0,1 \text{ m}\mu$. Für das Auflösungsvermögen bei der Abbildung emittierender Flächen ergibt sich damit unter bestimmten Verhältnissen theoretisch sowohl für die kugelige wie für die ebene Kathode ein außerordentlich günstiger Wert, der im zweiten Fall dann am kleinsten wird, wenn praktisch reine Feldemission vorliegt. Aller-

¹⁾ Vgl. z. B. R. Haefner, ZS. f. Phys. 116, 604, 1940.

dings ist bei der Erzielung genügend hoher Feldstärken vor ebenen Flächen mit erheblich größeren experimentellen Schwierigkeiten zu rechnen als in der bereits von E. W. Müller erprobten kugeligen Anordnung, mit der bei der Abbildung von Kristallspitzen ein Auflösungsvermögen von einigen $m\mu$ ¹⁾ experimentell sichergestellt ist, in guter Übereinstimmung mit dem oben gefundenen theoretischen Wert.

3. Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf das Auflösungsvermögen.

Die emittierende Oberfläche ist in der Rechnung als ideal glatte Ebene bzw. Kugelfläche angenommen worden. Welche Rolle die wirkliche Beschaffenheit der Kathodenoberfläche spielt, ist bisher kaum diskutiert worden und läßt sich auch schwer übersehen. Im Anschluß an die oben angestellten Betrachtungen kann man sich jedoch wenigstens folgende rohe Vorstellung machen. Auf einer mit Unebenheiten besetzten Kathodenoberfläche werden im Feldemissionsmikroskop nur die Spitzen emittieren, an denen die Feldstärke Werte von 10^7 V/cm und mehr erreicht, während die dazwischenliegenden Gebiete im Bild dunkel bleiben, da die Feldstärke dort im allgemeinen nicht zur Elektronenemission ausreichen wird. Im Falle der Glühemission gehen dagegen von allen Punkten Elektronen aus. Am schärfsten werden im großen und ganzen diejenigen Stellen abgebildet werden, vor denen die Feldstärke am höchsten ist.

An die von Boersch²⁾ mitgeteilten Ergebnisse läßt sich eine erste zahlenmäßige Abschätzung dieses Einflusses anschließen. Dem beobachteten Wert von $70 m\mu$ stellt Boersch auf Grund der in seiner Anordnung herrschenden Feldstärke einen nach Recknagel berechneten theoretischen Wert [vgl. Gleichung (1)] von $180 m\mu$ gegenüber. Für die zunächst merkwürdig erscheinende Tatsache, daß der beobachtete Auflösungswert *besser* ist als der theoretische, bietet sich folgende Erklärungsmöglichkeit. Für die wirkliche Auflösung ist, wie in Fußnote⁴⁾, S. 416 auseinandergesetzt wurde, sicher weniger als der vierte Teil des von Recknagel [vgl. Gleichung (1)] berechneten Zerstreuungsscheibchens maßgebend. Hiernach sollte man unter den Versuchsbedingungen bei Boersch einen Auflösungswert von weniger als $33 m\mu$ erwarten. Es bleibt somit der beobachtete um wenigstens den

¹⁾ $1 \dots 3 m\mu$ bei $r_i = 80 \dots 200 m\mu$ nach E. W. Müller, ZS. f. Phys. **108**, 668, 1938; insbes. S. 677 und 680. $6 m\mu$ bei $r_i = 100 m\mu$ nach einer Aufnahme von R. Haefler (vgl. „Das freie Elektron in Physik und Technik“, herausgeg. von C. Ramsauer. Berlin, Springer, 1940; Aufsatz von E. Ruska, S. 237 und Abb. 14). Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von R. Haefler [ZS. f. Kristallogr. (A) **104**, 1, 1942; insbes. S. 9] gilt für $r_i = 1 \mu$ $\delta_{FM\text{ kalt}} = 250 m\mu$, für $r_i = 20 m\mu$ $\delta_{FM\text{ kalt}} = 1 m\mu$. — ²⁾ Vgl. Fußnote⁴⁾ S. 415.

Faktor 2 *schlechter* als der theoretisch zu erwartende Wert. Dieser Unterschied kann dem Einfluß von Oberflächenrauigkeiten zugeschrieben werden; mit einem merklichen Einfluß der Raumladung wird man bei den in Betracht kommenden Feldstärken (etwa 10^4 V/cm) kaum zu rechnen haben.

4. Zusammenfassung.

Ausgehend von einigen, in letzter Zeit von verschiedenen Seiten angestellten theoretischen Überlegungen wird diejenige untere Grenze für das Auflösungsvermögen der Emissionsmikroskope (Immersionsobjektiv nach Johannson und Feldemissionsmikroskop nach E. W. Müller) angegeben, die aus der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen folgt. Steigert man die Feldstärke E vor der Kathode, so sinkt theoretisch der Auflösungswert zunächst (bei thermischer Emission) wie $1/E$ und geht bei hohen Feldstärken (Feldemission) in einen konstanten, von E unabhängigen Wert über, der für eine ebene Kathode in der Regel wesentlich günstiger liegt als für eine kugelige Kathode. Die theoretischen Werte für Feldemission an einer Kugelkathode stimmen mit den entsprechenden experimentellen, am Feldemissionsmikroskop beobachteten befriedigend überein. Der Einfluß der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche wird kurz erörtert.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanken wir den Herren Dr. B. v. Borries und Dr. E. Ruska.

Fehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels durch einfachsymmetrische Ablenkorgane.

Von Georg Wendt.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1942.)

Bei Ablenkfeldern, die nur *eine* durch die Röhrenachse gehende Symmetrieebene haben (einfachsymmetrische Ablenkfelder), entstehen Ablenkfehler zweiter Ordnung und zwar Astigmatismus und Verzeichnung. Sie spielen eine ausschlaggebende Rolle beim Problem der elektronenoptischen Trapezentzerrung von allen Kathodenstrahlröhren mit zur Achse geneigtem Bildschirm (z. B. speichernde Bildfängerröhren und Aufsichts-Projektionsröhren) und beim Problem der Zuführung unsymmetrischer Ablenkspannungen an Kathodenstrahl-oszillographen.

1. Einleitung und Ziel der Arbeit.

Zur Ablenkung von Kathodenstrahlen werden im technischen Kathodenstrahlröhrenbau im allgemeinen Ablenkfelder benutzt, die symmetrisch zu *zwei* zueinander senkrechten, durch die Achse der Kathodenstrahlröhre gehenden Ebenen sind (Fig. 1). Wir wollen diese Felder „doppelsymmetrische“ Ablenkfelder nennen. Für einige praktische Zwecke finden jedoch

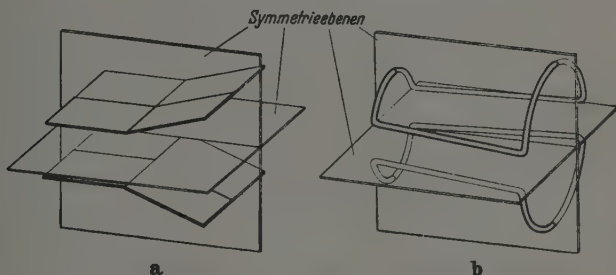


Fig. 1. Doppelsymmetrische Ablenkorgane. a) elektrisch, b) magnetisch.

auch Felder Verwendung, die nur *eine* Symmetrieebene aufweisen; diese Ebene kann dabei entweder die Ablenkrichtung des Feldes mitenthalten oder zu ihr senkrecht liegen (vgl. Fig. 2 und 6). Solche Felder wollen wir „einfachsymmetrische“ Ablenkfelder nennen. Sie sollen im folgenden behandelt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß elektrostatische Ablenkfelder auch einfachsymmetrisch sein können, trotzdem die *Form* und *Anordnung* der Ablenkplatten doppelsymmetrisch ist. Sie sind es dann, wenn die an die

Ablenkplatten angelegten Potentiale gegenüber der Umgebung nicht entgegengesetzt gleich groß sind, oder, in der Sprache der Kathodenstrahlröhrentechnik, wenn die Ablenkspannung nicht „symmetrisch“ ist.

Die an eine ideale Ablenkung gestellte Forderung ist stets ein den Ablenkspannungen bzw. -strömen streng proportionaler Anstieg und ein bei der Ablenkung unverzerrt bleibender Elektronenbrennfleck. Bei größeren Ablenkungen sind jedoch Abweichungen von diesen Forderungen unvermeidlich. Sie werden „Ablenkfehler“ genannt. Die Ablenkfehler doppelsymmetrischer Felder sind bereits berechnet und diskutiert worden¹⁾. Die

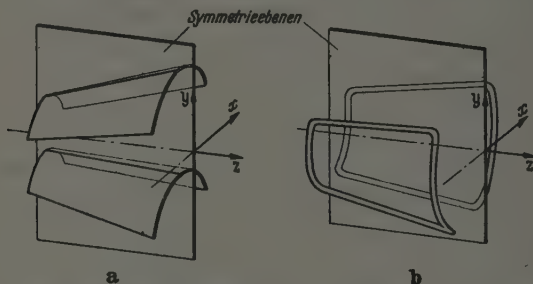


Fig. 2. Einfeldsymmetrische Ablenkorgane mit Ablenkrichtung in Symmetrieebene.
a) elektrisch, b) magnetisch.

Fehlerberechnung *einfeldsymmetrischer* Felder soll im ersten Teil dieser Arbeit (Teil A) erfolgen. — Die erste Näherung dieser Fehlerberechnung bilden jedoch hier die sogenannten „Fehler zweiter Ordnung“ im Gegensatz zu doppelsymmetrischen Feldern, wo erst „Fehler dritter Ordnung“ auftreten.

Ein Fehler zweiter Ordnung besteht darin, daß ein bei idealer Ablenkung rechteckig erscheinendes Koordinatennetz bzw. Fernsehrastrer die Form eines Trapezes annimmt („Trapezfehler“ vgl. z. B. Fig. 3c). Dieser Fehler kann nutzbringend verwendet werden.

In Speicher-Bildfängerrohren und Aufsichtsröhren²⁾ ist man nämlich bestrebt, auf einem schräg (nicht senkrecht) zur Achse des Strahlerzeugungssystem angeordneten Schirm ein rechteckiges Zeilenraster zu schreiben.

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 111, 357, 1938; G. Wendt, Telefunken-Röhre 1939; H. 15, S. 100; ZS. f. Phys. 118, 593, 1942. Vgl. auch J. Picht u. J. Himpan, Ann. Phys. (5) 39, 409, 1941; das Ergebnis dieser Arbeit weicht allerdings von denjenigen der oben genannten ab. — ²⁾ Aufsichtsröhren sind Braunsche Röhren mit schräg zur Röhrenachse angeordnetem Leuchtschirm, wobei der letztere von der Kathodenseite aus betrachtet wird. Nähere Beschreibung vgl. S. 444.

Bei Verwendung von doppelsymmetrischen Ablenkorganen entsteht auf einem solchen Schrimm statt eines Rechtecks ein Trapez. Bei Verwendung einfachsymmetrischer Ablenkkfelder geeigneter Formgebung gelingt es, dieses Trapez mit Hilfe des Trapezfehlers in ein Rechteck zu verwandeln. Die Möglichkeiten hierzu und die daneben auftretenden anderen Fehler behandelt der zweite Teil der Arbeit (Teil B).

Auch bei Kathodenstrahl-Oszillographen spielen die Fehler zweiter Ordnung eine wesentliche Rolle. Hier wird oft aus Gründen einer Schaltungsvereinfachung jeweils die eine Platte eines jeden Ablenkplattensystems mit der letzten Anode verbunden. Dadurch werden die Ablenkkfelder zu einfachsymmetrischen Feldern und es treten Fehler zweiter Ordnung auf. Um diese zu vermeiden, wird versucht, den Ablenkplatten eine entsprechende einfachsymmetrische Form zu geben. Inwiefern dies möglich ist, zeigt der dritte Teil der Arbeit (Teil C).

A. Ablenkfehler zweiter Ordnung.

Es sind zwei grundsätzlich wichtige Formen der einfachsymmetrischen Ablenkorgane möglich:

1. Der Elektronenstrahl wird parallel zur Symmetrieebene des Ablenkkfeldes abgelenkt.
2. Die Ablenkung erfolgt senkrecht zu dieser Symmetrieebene.

Da die Fehler in beiden Fällen verschieden sind, sollen die beiden Feldformen getrennt behandelt werden.

I. Einfachsymmetrische Ablenkkfelder mit Ablenkrichtung in der Symmetrieebene.

2. Reihendarstellung der Ablenkkfelder.

Elektrisches Ablenkkfeld. Das elektrische Feld eines einfachsymmetrischen Ablenkorgans, bei welchem die Ablenkrichtung in die Symmetrieebene fällt (vgl. Fig. 2a), hat folgende Symmetriebedingung zu erfüllen:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(-x, y, z), \quad (1)$$

wobei als Ablenkrichtung die y -Richtung angenommen und das Potential φ wie allgemein üblich gegen die Kathode gemessen wird. Infolge dieser Symmetriebedingung fallen in der Reihenentwicklung für φ alle Glieder außer den folgenden fort:

$$\varphi(x, y, z) = U + \Phi_{00} + \Phi_{01}y + \Phi_{02}y^2 + \Phi_{20}x^2 + \Phi_{03}y^3 + \Phi_{21}x^2y + \dots \quad (2)$$

U ist hier das (konstante) Anodenpotential, die Koeffizienten Φ_{mn} sind Funktionen von z und linear von der Ablenkspannung abhängig.

Das Potential hat außer der Symmetriebedingung (1) der Laplaceschen Gleichung:

$$\Delta \varphi \equiv \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0 \quad (3)$$

zu genügen. Dies ergibt für die Koeffizienten Φ_{mn} , die zu Gliedern zweiter Ordnung (in x und y) gehören, folgende Beziehung:

$$\Phi''_{00} + 2\Phi_{02} + 2\Phi_{20} = 0. \quad (4)$$

Striche bedeuten hier wie im folgenden Differentiationen nach z . Höhere Glieder brauchen wir, wenn wir uns auf Fehler zweiter Ordnung beschränken, nicht zu berücksichtigen.

Damit erhält man für die drei Komponenten der elektrischen Feldstärke die Reihen:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= (\Phi''_{00} + 2\Phi_{02})x + \dots, \\ E_y &= -\Phi_{01} - 2\Phi_{02}y + \dots, \\ E_z &= -\Phi'_{00} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

und für das Potential¹⁾:

$$\varphi = U + \Phi_{00} + \Phi_{01}y + \Phi_{02}y^2 - \left(\frac{\Phi''_{00}}{2} + \Phi_{02}\right)x^2 + \dots \quad (6)$$

Magnetisches Ablenkfeld. Das magnetische Feld muß für den Fall, daß die Ablenkrichtung (hier die y -Richtung) in die Symmetrieebene fällt, folgende Symmetrieeigenschaften aufweisen:

$$\left. \begin{aligned} H_x(x, y, z) &= H_x(-x, y, z), \\ H_y(x, y, z) &= -H_y(-x, y, z), \\ H_z(x, y, z) &= -H_z(-x, y, z). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Man erkennt dies unmittelbar aus Fig. 2b, wenn man sich den Kraftlinienverlauf vorstellt. Die Symmetriebedingungen (7) bedingen folgenden Aufbau der Reihen für die Komponenten der magnetischen Feldstärke:

$$\left. \begin{aligned} H_x &= a_{00} + a_{01}y + a_{20}x^2 + a_{02}y^2 + \dots, \\ H_y &= b_{10}x + b_{11}xy + \dots, \\ H_z &= c_{10}x + c_{11}xy + \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹⁾ Als Reihenkoeffizienten wurden hier die Glieder der Reihe für das elektrische Potential, beim magnetischen Feld die Glieder der Reihe für die magnetische Feldstärke gewählt, um ihre Bestimmung aus den experimentellen Feldaufnahmen zu erleichtern.

Jedes Magnetfeld befolgt in einfach zusammenhängenden Bezirken, die nicht vom Strom durchflossen sind¹⁾ die beiden Gesetze:

$$\operatorname{div} \mathfrak{H} = 0, \quad (9)$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0. \quad (10)$$

Wendet man diese Gesetzmäßigkeiten auf die Reihen (8) an, so findet man, daß die einzelnen Reihenkoeffizienten nicht unabhängig voneinander sind, sondern folgendermaßen zusammenhängen:

$$\left. \begin{aligned} c_{10} &= a'_{00}, \\ b_{10} &= a_{01}, \\ c_{11} &= a'_{01}, \\ b_{11} &= 2 a_{02}, \\ a_{20} &= -\frac{1}{2} (b_{11} + c'_{10}). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Führen wir noch als neue Bezeichnungen $a_{00} = H_{x0}$, $a_{01} = H_{x1}$, $a_{02} = H_{x2}$ ein, so lassen sich die Reihen (8) auch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} H_x &= H_{x0} + H_{x1} y + H_{x2} y^2 - \left(H_{x2} + \frac{H''_{x0}}{2} \right) x^2 + \dots, \\ H_y &= H_{x1} \cdot x + 2 H_{x2} x y + \dots, \\ H_z &= H'_{x0} \cdot x + H'_{x1} \cdot x y + \dots. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Mit Hilfe der gleichen Koeffizienten wollen wir auch die Reihen für die Komponenten des magnetischen Vektorpotentials aufstellen, welches durch die Beziehung

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A} \quad (13)$$

definiert ist²⁾. Wir erhalten damit und mit (12) für diese Reihen:

$$\left. \begin{aligned} A_x &= -\frac{H'_{x1}}{6} x^3 + \dots, \\ A_y &= \frac{1}{2} H'_{x0} x^2 + \frac{1}{2} H'_{x1} x^2 y + \dots, \\ A_z &= H_{x0} y + \frac{1}{2} H_{x1} y^2 - \frac{1}{2} H_{x1} x^2 + \frac{1}{2} H_{x2} y^3 - \\ &\quad - H_{x2} x^2 y + \dots. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

¹⁾ Diese Bedingung ist in der Elektronenoptik bei Vernachlässigung des Strahlstromes stets erfüllt. — ²⁾ Diese Definition genügt vom physikalischen Standpunkt aus, definiert jedoch mathematisch das Vektorpotential nicht vollständig. Die gewöhnlich zusätzlich angenommene Bestimmungsgleichung $\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$ wird hier weggelassen, da dann die Reihen für das Vektorpotential nicht mit den experimentell relativ einfach bestimmbaren Koeffizienten H_{x0} , H_{x1} , H_{x2} aufgebaut werden können.

3. Ideale Ablenkung.

Für die Bewegungsgleichungen der Strahlelektronen, die sich vor der Ablenkung angenähert in der z -Richtung bewegen sollen, wählen wir die Euler-Lagrangesche Form:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F}{\partial x'} \right) = \frac{\partial F}{\partial x}; \quad \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = \frac{\partial F}{\partial y}, \quad (15)$$

wobei

$$F = \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot \varphi \cdot \sqrt{1 + x'^2 + y'^2} - A_x \cdot x' - A_y \cdot y' - A_z, \quad (16)$$

ist. e/m ist die spezifische Elektronenladung; die Striche bedeuten Differentiationen nach z .

In (16) setzen wir für φ und die Komponenten von \mathfrak{A} die Reihenentwicklungen (6) und (14) ein. Dabei ist zu beachten, daß die Reihenkoeffizienten Φ_{ik} bzw. H_{xn} den Ablenkspannungen bzw. Ablenkströmen, diese wiederum (im Fall der idealen Ablenkung) den Auslenkungen des Strahles proportional sind. Die Ablenkfehler wachsen mit zunehmendem Abstand des betrachteten Elektrons von der Achse bzw. mit zunehmender Neigung seiner Bahn, wobei dieser Abstand bzw. diese Neigung bereits vor Eintritt des Elektrons in das Ablenkkfeld bestanden haben oder erst durch das Ablenkkfeld verursacht sein kann. Bei der Entwicklung von (16) in eine Potenzreihe müssen also nicht nur die Größen x, y, x', y' , sondern auch die den Auslenkungen proportionalen Koeffizienten Φ_{ik} bzw. H_{xn} als kleine Größen behandelt werden. Schreiben wir noch zur Abkürzung:

$$k = \sqrt{\frac{e}{2mU}}, \quad (17)$$

so ergibt sich:

$$\begin{aligned} kF = & 1 + \frac{1}{2} \frac{\Phi_{00}}{U} - \frac{1}{8} \frac{\Phi_{00}^2}{U^2} + \left(\frac{1}{2} \frac{\Phi_{01}}{U} - kH_{x0} \right) y + \frac{1}{2} (x'^2 + y'^2) + \\ & + \frac{1}{16} \frac{\Phi_{00}^3}{U^3} - \frac{1}{4} \frac{\Phi_{00} \cdot \Phi_{01}}{U^2} \cdot y + \frac{1}{2} \frac{\Phi_{02}}{U} y^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_{00}''}{2U} + \frac{\Phi_{02}}{U} \right) x^2 + \\ & + \frac{1}{4} \frac{\Phi_{00}}{U} (x'^2 + y'^2) + \frac{1}{2} kH_{x1} \cdot (x^2 - y^2) + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Die ersten beiden Glieder, die die Glieder nullter und erster Ordnung repräsentieren, liefern, wie man sich leicht durch Einsetzen in (15) überzeugen kann, zur Elektronenbewegung keinen Beitrag. Die in bezug auf $x, y, x', y', \Phi_{ik}, H_{xn}$ quadratischen Glieder:

$$kF_2 = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Phi_{00}}{U} - \frac{1}{8} \frac{\Phi_{00}^2}{U^2} + \left(\frac{1}{2} \frac{\Phi_{01}}{U} - kH_{x0} \right) y + \frac{1}{2} (x'^2 + y'^2) \quad (19)$$

ergeben, wie wir gleich sehen werden, die *ideale* oder *Gaußsche* Ablenkung. Die Euler-Lagrangeschen Bewegungsgleichungen (15) nehmen dann die Form:

$$x'' = 0; \quad y'' = \frac{\Phi_{01}}{2U} - kH_{x0} \quad (20)$$

an. Ihre Integration ergibt

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 + x'_0 (z - z_0), \\ y &= y_0 + y'_0 (z - z_0) + Y(z) = y_0 + y'_0 (z - z_0) + Y_s(z) + Y_m(z), \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} Y &= \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \left(\frac{\Phi_{01}}{2U} - kH_{x0} \right) dz, \\ Y_s &= \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \frac{\Phi_{01}}{2U} dz, \\ Y_m &= - \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z kH_{x0} dz. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Durch $z = z_0$ wird eine achsensenkrechte Ebene bezeichnet, die im Sinne der Elektronenbewegung *vor* dem Ablenkbild an einer Stelle liegen soll, wo das Feld praktisch keinen Einfluß mehr auf die Elektronen ausübt. x_0, y_0, x'_0, y'_0 sind die Strahlkoordinaten und Strahlneigungen in dieser Ebene.

Meist ist es zweckmäßig, die Bewegung statt auf die Ebene $z = z_0$ auf die Ebene $z = z_s$ des Auffangschirmes zu beziehen. x_s, y_s, x'_s und y'_s sind dann Strahlwerte, wie sie bei fehlender Ablenkung am Auffangschirm auftreten würden, also für den Fall $\Phi_{01} = H_{x0} = 0$. Man erhält dann statt (21)

$$\left. \begin{aligned} x &= x_s + x'_s (z - z_s), \\ y &= y_s + y'_s (z - z_s) + Y = y_s + y'_s (z - z_s) + Y_s + Y_m. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Aus den Gleichungen (21) bzw. (23) und (22) erkennen wir, daß der Strahl streng proportional der elektrischen Feldstärke $-\Phi_{01}$ und der magnetischen Feldstärke H_{x0} , also auch streng proportional der Ablenkspannung bzw. dem Ablenkstrom ist. Weiter sieht man aus (22), daß die Ablenkung $Y_s = Y(z_s)$ in der Schirmebene $z = z_s$ von der ursprünglichen Neigung der Elektronenbahn nicht abhängt, daß also ein in einem Punkt des Auffangschirmes fokussiertes Elektronenstrahlbündel bei der Ablenkung punktförmig bleibt. Dies sind die Kennzeichen der *idealen* oder *Gaußschen* Ablenkung.

4. Berechnung der Fehlerkoeffizienten.

Bei stärkerer Ablenkung des Kathodenstrahles müssen in (18) auch Glieder nächsthöherer (dritter) Ordnung berücksichtigt werden. Ihre Gesamtheit sei durch F_3 bezeichnet:

$$kF_3 = \frac{1}{16} \frac{\Phi_{00}^3}{U^3} - \frac{1}{4} \frac{\Phi_{00} - \Phi_{01}}{U^2} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_{02}}{U} - kH_{x1} \right) y^2 - \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_{00}''}{2U} + \frac{\Phi_{02}}{U} - kH_{x1} \right) x^2 + \frac{1}{4} \frac{\Phi_{00}}{U} (x'^2 + y'^2). \quad (24)$$

Die unter Berücksichtigung dieser Glieder berechneten Koordinaten des Strahlschnittpunktes mit der Auffangebene seien durch x_2, y_2 bezeichnet, diejenigen ohne Berücksichtigung dieser Glieder waren $x_s, y_s + Y_s$; Y_s ist dabei der Wert der Ablenkung Y [vgl. Gl. (22)] am Ort $z = z_s$ des Leuchtschirmes. Die Abweichungen

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= x_2 - x_s, \\ \Delta y &= y_2 - y_s - Y_s \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

werden Ablenkfehler (zweiter Ordnung) genannt. Sie lassen sich relativ einfach mit Hilfe der Störungsrechnung berechnen¹⁾, indem man $\Delta x, \Delta y$ als „Störungen“ auffaßt, die die ideale Ablenkung durch Einwirkung der „Störungsfunktion“ F_3 erfährt. Danach bildet man zunächst das Integral

$$S = k \int_{z_0}^{z_s} F_3 dz, \quad (26)$$

wobei in F_3 [vgl. Gl. (24)] für x, y, x', y' die Werte der idealen Ablenkung nach (23) eingesetzt werden; S ist dann eine Funktion von x_s, y_s, x'_s, y'_s . Als Abweichungen $\Delta x, \Delta y$ erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= - \frac{\partial S}{\partial x'_s} = - \frac{\partial}{\partial x'_s} \int_{z_0}^{z_s} k F_3 dz, \\ \Delta y &= - \frac{\partial S}{\partial y'_s} = - \frac{\partial}{\partial y'_s} \int_{z_0}^{z_s} k F_3 dz, \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Wir können, wenn Y_s wieder die Ablenkung in der Ebene $z = z_s$ des Leuchtschirms bedeutet, wobei Y_{se} und Y_{sm} deren vom elektrischen bzw. magnetischen Feld herrührenden Anteile sind [vgl. Gl. (22)], S in der Form schreiben:

$$-S = (b_{1e} Y_{se}^2 + b_{1em} Y_{se} Y_{sm} + b_{1m} Y_{sm}^2) y'_s + \\ + \frac{1}{2} (b_{2e} Y_{se} + b_{2m} Y_{sm}) x_s'^2 + \frac{1}{2} (b_{3e} Y_{se} + b_{3m} Y_{sm}) y_s'^2 + \\ + (b_{4e} Y_{se} + b_{4m} Y_{sm}) x_s x'_s + (b_{5e} Y_{se} + b_{5m} Y_{sm}) y_s y'_s + \dots \quad (28)$$

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 104, 157, 1936; 111, 357, 1938.

Die Glieder, die nicht von x'_s oder y'_s abhängen, sind weggelassen und durch die Punkte angedeutet, da sie nach (27) keinen Beitrag zu den Fehlabweichungen Δx und Δy liefern. Die einzelnen Koeffizienten in (28) sind:

$$\begin{aligned}
 b_{1e} &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\Phi_{00} \Phi_{01}}{4 U^2} - \frac{\Phi_{02} Y_e}{U} - \frac{\Phi_{00} Y'_e}{2 U (z - z_s)} \right] \frac{z - z_s}{Y_{se}^2} dz, \\
 b_{1em} &= - \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\Phi_{02} Y_m}{U} + \frac{\Phi_{00} Y_m}{2 U (z - z_s)} - k H_{x1} \cdot Y_e \right] \frac{z - z_s}{Y_{se} \cdot Y_{sm}} dz, \\
 b_{1m} &= \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} \cdot Y_m \cdot \frac{z - z_s}{Y_{sm}^2} dz, \\
 b_{2e} &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\Phi''_{00}}{2 U} + \frac{\Phi_{02}}{U} \right) (z - z_s)^2 - \frac{\Phi_{00}}{2 U} \right] \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 b_{2m} &= - \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} \cdot (z - z_s)^2 \frac{dz}{Y_{sm}}, \\
 b_{3e} &= - \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\Phi_{02}}{U} (z - z_s)^2 + \frac{\Phi_{00}}{2 U} \right] \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 b_{3m} &= \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} (z - z_s)^2 \frac{dz}{Y_{sm}} = - b_{2m}, \\
 b_{4e} &= \int_{z_0}^{z_s} \left(\frac{\Phi''_{00}}{2 U} + \frac{\Phi_{02}}{U} \right) (z - z_s) \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 b_{4m} &= - \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} (z - z_s) \frac{dz}{Y_{sm}}, \\
 b_{5e} &= - \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{02}}{U} (z - z_s) \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 b_{5m} &= - \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} (z - z_s) \frac{dz}{Y_{sm}} = b_{4m}.
 \end{aligned} \tag{29}$$

Die Ablenkfehler ergeben sich dann nach (27) in der Form:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= (b_{2e} Y_{se} x'_s + b_{2m} Y_{sm} x'_s) + (b_{4e} Y_{se} x_s + b_{4m} Y_{sm} x_s), \\ \Delta y &= (b_{1e} Y_{se}^2 + b_{1em} Y_{se} Y_{sm} + b_{1m} Y_{sm}^2) + \\ &\quad + (b_{3e} Y_{se} y'_s + b_{3m} Y_{sm} y'_s) + (b_{5e} Y_{se} y_s + b_{5m} Y_{sm} y_s). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Die Koeffizienten b_1 bis b_5 heißen Fehlerkoeffizienten. Sie sind nach (29) nur von der Form des Feldes, nicht von seiner Stärke abhängig. Die durch (30) gegebenen Ablenkfehler heißen Fehler zweiter Ordnung, da sie quadratisch von den Strahlanfangswerten x_s , y_s , x'_s , y'_s und den Ablenkungen Y_{se} bzw. Y_{sm} abhängen.

5. Form der Ablenkfehler.

Um die Beschreibung der Fehler zu vereinfachen, wollen wir im folgenden annehmen, daß das betrachtete Ablenkkfeld entweder rein elektrisch oder rein magnetisch ist. Dies ist gerechtfertigt, da bei den in Teil B und Teil C angeführten Anwendungen die Benutzung eines gemischten Ablenkkfeldes nicht in Frage kommt und da die gemeinsame Fehlerbetrachtung zu keinen neuen Fehlerformen führt. Die Indizes e und m lassen wir fort, so daß Gl. (30) jetzt heißt:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= b_2 x'_s Y_s + b_4 x_s Y_s, \\ \Delta y &= b_1 Y_s^2 + b_3 y'_s Y_s + b_5 y_s Y_s. \end{aligned} \right\} \quad (30a)$$

Der Diskussion über die Form der Fehler legen wir ein ursprünglich kreiskegelförmiges Elektronenstrahlbündel zugrunde, dessen Spitze in der Ebene des Auffangschirmes liegt. Infolge der Ablenkfehler wird bei der Ablenkung die ursprünglich punktförmige Spitze des Elektronenstrahlbündels

1. nichtlinear mit zunehmender Ablenkspannung bzw. zunehmendem Ablenkstrom längs des Auffangschirmes bewegt. Dieser Fehler heißt *Verzeichnung* und hängt nicht von der Ausdehnung des Elektronenstrahlbündels quer zu seiner Achse ab; er tritt auch dann auf, wenn das Bündel zu einer einzigen mathematischen Linie zusammenschrumpft;
2. zu einer Verzerrungsfigur auseinandergezogen. Dieser Fehler heißt *Astigmatismus* und hängt linear vom Öffnungswinkel des Elektronenkegels ab.

a) *Verzeichnung*. Wir betrachten zunächst einen so in das Ablenkkfeld einfallenden Strahl, daß seine Achse mit der z -Achse zusammenfällt (also *keine Vorablenkung* stattfindet); es ist dann $x_s = y_s = 0$ und die Abweichung beträgt:

$$\Delta y = b_1 Y_s^2, \quad (31)$$

$$\Delta x = 0.$$

Der Fehler äußert sich also in einer stärker als linear mit der Ablenkspannung bzw. dem Ablenkstrom ansteigenden Ablenkung in der einen Ablenkrichtung; in der entgegengesetzten Richtung wächst die Ablenkung schwächer als linear (Fig. 3a, *Dehnung* bzw. *Schrumpfung* der Ablenkung).

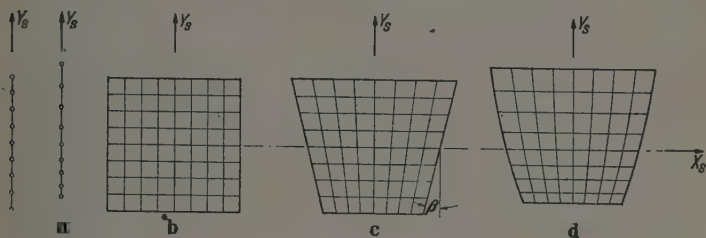


Fig. 3. Verzeichnungsfehler.

- a) Dehnung bzw. Schrumpfung der Ablenkung bei einem längs der Achse ins Ablenkkfeld einfallenden Strahl ($b_1 \neq 0$). Links die unverzerrte Ablenkung.
 b) Rechtwinkliges Koordinatennetz bei idealer Ablenkung.
 c) Trapezfehler. Verzerrung des Koordinatennetzes b) für den Fall $b_2 \neq 0$ oder $b_4 \neq 0$.
 d) Überlagerung der beiden Fehler a) und c).

Die Abbildungen sind für positive Werte der Fehlerkoeffizienten b_1 , b_2 und b_4 gezeichnet.
 Für negative Werte ergeben sich entsprechende Veränderungen.

Tritt das Strahlbündel *vorabgelenkt* in das Ablenkkfeld, so treten weitere Verzeichnungsfehler auf. Als Beispiel für ein vorabgelenktes Strahlbündel wählen wir den im Kathodenstrahlröhrenbau häufigsten Fall zweier koaxialer, hintereinander angeordneter Ablenkkfelder, die in zwei zueinander senkrechten Richtungen ablenken (Fig. 4). Dabei sei das erste Ablenkkfeld als frei von Fehlern zweiter Ordnung, z. B. als doppelsymmetrisches Feld angenommen. Die Ebene $z = z_0$ des zweiten Ablenkkfeldes legen wir so, daß sie mit der Ablenk-Hauptebene¹⁾ des ersten Feldes zusammenfällt. Die durch das erste Ablenkkfeld auf dem Auffangschirm hervorgerufene

¹⁾ Als Hauptebene eines Ablenkkfeldes bezeichnen wir diejenige Ebene, in der der Schnittpunkt der Richtungen eines beliebigen Elektronenstrahls vor und nach der *idealen* Ablenkung liegt.

Ablenkung sei durch X_s bezeichnet. Es ist demnach $y_s = y'_s = 0$; $x_s = X_s$; $x'_s = \frac{X_s}{z_s - z_0}$ zu setzen. Man erhält nach (29) und (30)

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= \left(\frac{b_3}{z_s - z_0} + b_4 \right) X_s Y_s, \\ \Delta y &= b_1 Y_s^2. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Durch den Fehler Δx entsteht aus einem rechtwinkligen Koordinatennetz bzw. Fernseh-Zeilennetz (Fig. 3b) bei positivem Vorzeichen von $\left(\frac{b_3}{z_s - z_0} + b_4 \right)$ die in Fig. 3c dargestellte Verzerrung. Da das Rechteck die

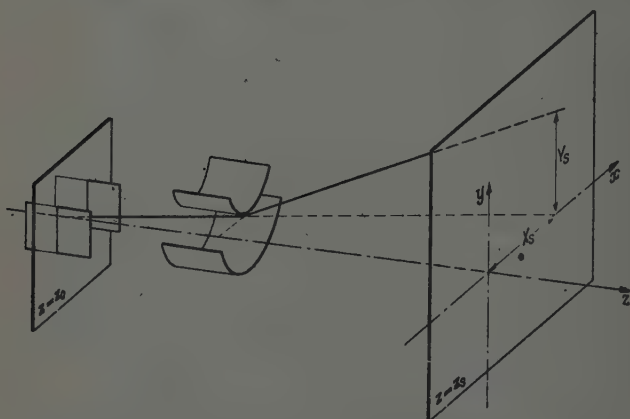


Fig. 4. Vorablenkung durch ein vorhergehendes doppeltasymmetrisches Ablensystem.

Form eines Trapezes annimmt, wird der Fehler „Trapezfehler“ genannt. Die Neigung der Trapezkanten ist gegeben durch:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta x}{Y_s} = \left(\frac{b_3}{z_s - z_0} + b_4 \right) X_s. \quad (33)$$

Der gegenseitige Abstand der zur Ablenkrichtung des zweiten Ablenkfeldes senkrechten Netzgeraden (der zu den parallelen Trapezkanten parallelen Netzgeraden) erfährt durch den Fehler Δy auf der einen Seite eine Vergrößerung, auf der anderen eine Verringerung (vgl. Fig. 3a und 3d). Dieser Fehler soll „Maßstabsfehler“ heißen. Sein Vorhandensein bedingt, daß die Trapezflanken eine Krümmung aufweisen (Fig. 3d).

b) *Astigmatismus*. Zunächst sei wieder angenommen, daß die Achse des kreiskegelförmigen Elektronenstrahles im unabgelenkten Zustand mit

der z -Achse zusammenfällt, d. h. es sei wieder $x_s = y_s = 0$. Die Mantelstrahlen, welche auch die Umgrenzung der Verzerrungsfigur bestimmen, sollen im nichtabgelenkten Zustand durch die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} x &= r_0 \cdot \frac{z - z_s}{z_0 - z_s} \cdot \cos \chi, \\ y &= r_0 \cdot \frac{z - z_s}{z_0 - z_s} \cdot \sin \chi \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

gegeben sein. r_0 ist dabei der Strahlhalbmesser in der Ebene $z = z_0$, χ der Umlaufwinkel um die Strahlachse. Es ist somit

$$\left. \begin{aligned} x'_s &= -\frac{r_0 \cos \chi}{z_s - z_0}, \\ y'_s &= -\frac{r_0 \sin \chi}{z_s - z_0} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

und man erhält für die *astigmatischen* Fehlabweichungen

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= b_2 x'_s Y_s = -\frac{b_2 r_0 Y_s}{z_s - z_0} \cdot \cos \chi, \\ \Delta y &= b_3 y'_s Y_s = -\frac{b_3 r_0 Y_s}{z_s - z_0} \cdot \sin \chi. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Die Abweichung Δx in der x -Richtung hängt nur von der Strahlneigung x'_s in der x -Richtung, diejenige in der Y -Richtung nur von der Strahlneigung y'_s in

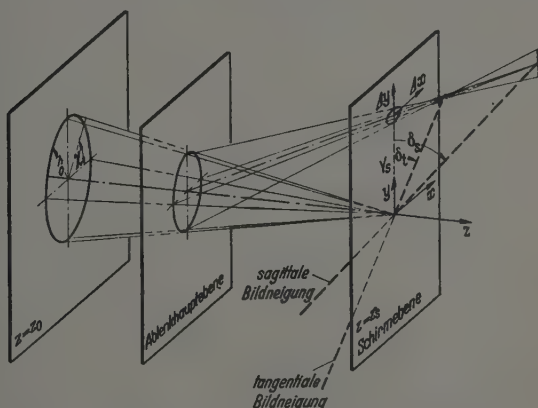


Fig. 5. Der isotrope astigmatische Fehler und die Bildneigungen.

der Y -Richtung ab; der Strahl wird also nur zur Achse hin oder von der Achse weggebrochen, die Brechung ist nicht windschief zur Achse. Ein solcher Astigmatismus heißt *isotroper Astigmatismus*. Die Verzerrungs-

figur ist eine Ellipse, deren Halbachsen $\frac{b_2 r_0 Y_s}{z_s - z_0}$ und $\frac{b_3 r_0 Y_s}{z_s - z_0}$ die Richtungen der Koordinatenachsen X und Y haben und deren Mittelpunkt (falls keine Verzeichnung auftritt) mit dem Sollwert der Gaußschen Ablenkung zusammenfällt.

Der isotrope Astigmatismus kommt wie beim Astigmatismus *dritter Ordnung* dadurch zustande, daß diejenigen Strahlen des ursprünglich homozentrischen Strahlenbündels, welche in einer durch die Strahlachse und die Ablenkrichtung gehende Ebene liegen, einen anderen Schnittpunkt haben als Strahlen einer zur ersten senkrechten Ebene durch die Achse (Fig. 5). In diesen Schnittpunkten artet der Strahlquerschnitt in kurze gerade Striche aus, die beiden Striche stehen aufeinander senkrecht. Die Linien, auf welchen diese Striche bei wachsender Ablenkung wandern, heißen „Bildkrümmungen“, und zwar je nach der Zugehörigkeit zu einer der beiden Strahlengruppen „tangential“ bzw. „sagittal“ Bildkrümmung. Bei Fehlern zweiter Ordnung wird diese Krümmung eine Gerade, man kann hier also von einer tangentialen bzw. sagittalen „Bildneigung“ sprechen.

Der Winkel δ_t , den die *tangentiale Bildneigung* mit der Ebene des Auffangschirms einschließt, errechnet sich leicht zu:

$$\operatorname{tg} \delta_t = -b_3, \quad (38)$$

der Winkel δ_s der *sagittalen Bildneigung* zu:

$$\operatorname{tg} \delta_s = -b_2. \quad (39)$$

Die halbe Summe der beiden Bildneigungen heißt *mittlere Bildneigung*:

$$\operatorname{tg} \delta_m = \frac{1}{2} (\operatorname{tg} \delta_t + \operatorname{tg} \delta_s) = -\frac{1}{2} (b_2 + b_3), \quad (40)$$

die halbe Differenz *astigmatische Differenz* oder einfach *Astigmatismus*:

$$a = \frac{1}{2} (\operatorname{tg} \delta_t - \operatorname{tg} \delta_s) = \frac{1}{2} (b_2 - b_3). \quad (41)$$

Im Fall eines rein elektrischen Feldes ist die mittlere Bildneigung nach Gl. (29):

$$(\operatorname{tg} \delta_m)_e = - \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi''_{00}}{4U} (z - z_s)^2 \frac{dz}{Y_{se}}; \quad (42)$$

für ein rein magnetisches Feld ist sie

$$(\operatorname{tg} \delta_m)_m = 0. \quad (43)$$

Ein anastigmatisches magnetisches Ablenkfeld hat *keine Bildneigung*.

Zur Untersuchung der Verhältnisse bei Vorablenkung wählen wir wieder das in Fig. 4 dargestellte Beispiel. Da die Ablenkung als klein angenommen wird, können wir schreiben:

$$\left. \begin{aligned} x'_s &= \frac{X_s}{z_s - z_0} - \frac{r_0}{z_s - z_0} \cdot \cos \chi, \\ y'_s &= - \frac{r_0}{z_s - z_0} \cdot \sin \chi. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Beim Einsetzen in Gl. (30) erkennen wir, daß der Fehler

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= - \frac{b_2 r_0}{z_s - z_0} \frac{Y_s}{Y_s} \cdot \cos \chi, \\ \Delta y &= - \frac{b_3 r_0}{z_s - z_0} \frac{Y_s}{Y_s} \cdot \sin \chi \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

der gleiche ist, wie beim nicht vorabgelenkten Strahl. Auf eine ähnliche Art läßt sich zeigen, daß der Astigmatismus zweiter Ordnung von einer Vorablenkung auch in beliebiger Richtung nicht abhängt.

II. Einfachsymmetrische Ablenkfelder mit Symmetrieebene senkrecht zur Ablenkrichtung.

6. Reihendarstellung der Ablenkfelder.

Elektrisches Ablenkfeld (Fig. 6a). Das Potential, das jetzt gegen die Anode gemessen werden soll, hat hier die Symmetrieeigenschaft

$$\varphi_a(x, y, z) = - \varphi_a(x, -y, z), \quad (46)$$

wenn als Ablenkrichtung wieder die y -Richtung angenommen wird. Auf die gleiche Weise wie in 2. erhalten wir als Reihe für die Potentialverteilung:

$$\varphi_a = \Phi_{01} y + \Phi_{11} x y - \frac{1}{2} (6\Phi_{03} + \Phi_{01}'') x^2 y + \Phi_{03} y^3 + \dots \quad (47)$$

Das Potential gegen die Kathode ist dann, wenn U die beschleunigende Anodenspannung ist:

$$\begin{aligned} \varphi &= U + \varphi_a \\ &= U + \Phi_{01} y + \Phi_{11} x y - \frac{1}{2} (6\Phi_{03} + \Phi_{01}'') x^2 y + \Phi_{03} y^3 + \dots \end{aligned} \quad (48)$$

Die Komponenten der elektrischen Feldstärke sind

$$\left. \begin{aligned} E_x &= -\Phi_{11} y + (6\Phi_{03} + \Phi_{01}'') x y + \dots, \\ E_y &= -\Phi_{01} - \Phi_{11} x + \frac{1}{2} (6\Phi_{03} + \Phi_{01}'') x^2 - 3\Phi_{03} y^2 + \dots, \\ E_z &= -\Phi_{01}' y - \Phi_{11}' x y + \dots \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Magnetisches Feld (Fig. 6b). Für den Fall, daß die Symmetrieebene senkrecht zur Ablenkrichtung liegt, heißen die Symmetriebedingungen für die magnetische Feldstärke:

$$\left. \begin{aligned} H_x(x, y, z) &= H_x(x, -y, z), \\ H_y(x, y, z) &= -H_y(x, -y, z), \\ H_z(x, y, z) &= H_z(x, -y, z). \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Setzt man entsprechend diesen Symmetriebedingungen die Reihen für die Feldstärkekomponenten an und beachtet wie in 2. den Zusammenhang

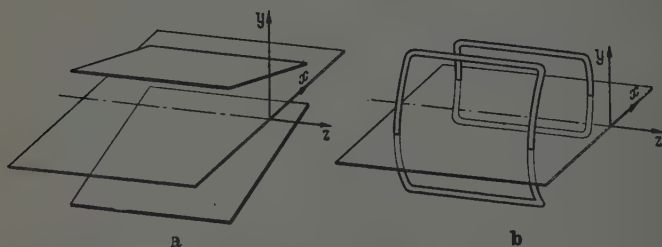


Fig. 6. Einfeldsymmetrische Ablenkorgane mit Ablenkrichtung senkrecht zur Symmetrieebene. a) elektrisch, b) magnetisch.

zwischen den Koeffizienten der einzelnen Glieder gemäß den Gesetzmäßigkeiten (9) und (10), so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} H_x &= H_{x0} + H_{x1} \cdot x + H_{x2} \cdot x^2 - \frac{1}{2} (2 H_{x2} + H''_{x0}) y^2 + \dots, \\ H_y &= - (H_{x1} + H'_{x0}) y - (2 H_{x2} + H''_{x0}) x y + \dots, \\ H_z &= H_{z0} + H'_{x0} \cdot x + \frac{1}{2} \cdot H'_{x1} \cdot x^2 - \frac{1}{2} (H'_{x1} + H'_{z0}) y^2. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Für das magnetische Vektorpotential erhält man entsprechend (13):

$$\left. \begin{aligned} A_x &= -H_{z0} \cdot y - H'_{x0} \cdot x y - \frac{1}{2} H'_{x1} x^2 y + \dots, \\ A_y &= \frac{1}{2} H'_{z0} y^2 - \frac{1}{2} (H'_{x1} + H'_{z0}) x y^2 + \dots, \\ A_z &= H_{x0} \cdot y + H_{x1} x y + H_{x2} x^2 y - \frac{1}{6} H_{x2} y^3 + \dots. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

7. Ideale Ablenkung.

Für die Funktion F [vgl. Gl. (16)], die wir zur Bestimmung der Elektronenbahnen nach den Euler-Lagrangeschen Bewegungsgleichungen (15) benötigen, erhalten wir mit den in 3. aufgeführten Annahmen die Entwicklung:

$$\begin{aligned} kF &= 1 + \left(\frac{1}{2} \frac{\Phi_{01}}{U} - kH_{x0} \right) y + \frac{1}{2} (x'^2 + y'^2) + \\ &+ \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\Phi_{11}}{U} - kH_{x1} \right) xy + kH_{x0} x' y + \dots, \end{aligned} \quad (53)$$

wobei wieder

$$k = \sqrt{\frac{e}{2m} U}$$

ist. Brechen wir die Entwicklung wieder nach den in $x, y, x', y', \Phi_{ik}, H_{wn}$ quadratischen Gliedern ab:

$$kF_0 = 1 + \left(\frac{1}{2} \frac{\Phi_{01}}{U} - kH_{x0} \right) y + \frac{1}{2} (x'^2 + y'^2), \quad (54)$$

so erhalten wir nach Einsetzen dieses Ausdrucks in die Bewegungsgleichungen (15) und nach deren Auflösung die *ideale* oder *Gaußsche* Ablenkung

$$\left. \begin{aligned} x &= x_s + x'_s (z - z_s), \\ y &= y_s + y'_s (z - z_s) + Y(z) = y_s + y'_s (z - z_s) + Y_s(z) + Y_m(z) \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} Y(z) &= \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \left(\frac{\Phi_{01}}{2U} - kH_{x0} \right) dz, \\ Y_s(z) &= \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \frac{\Phi_{01}}{2U} dz, \\ Y_m(z) &= - \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z kH_{x0} dz, \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

also den gleichen Ausdruck wie bei einfachsymmetrischen Feldern mit Ablenkungsrichtung in der Symmetrieebene.

8. Fehlerkoeffizienten.

Berücksichtigt man in der Reihenentwicklung (53) auch die Glieder dritter Ordnung, die durch die Funktion F_3 zusammengefaßt werden sollen:

$$kF_3 = \left(\frac{1}{2} \frac{\Phi_{11}}{U} - kH_{x1} \right) xy + kH_{x0} x' y, \quad (57)$$

so ergibt sich ein anderer Strahlengang, der in der Ebene des Auffangschirms die *Abweichungen* Δx und Δy in den beiden Achsenrichtungen vom idealen Strahlengang aufweist. Diese Ablenkfehler *zweiter Ordnung* erhält man nach der in 4. beschriebenen Methode zu:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= (c_{1e} Y_{se}^2 + c_{1em} Y_{se} Y_{sm} + c_{1m} Y_{sm}^2) + (c_{2e} Y_{se} + c_{2m} Y_{sm}) y'_s \\ &\quad + (c_{3e} Y_{se} + c_{3m} Y_{sm}) y_s, \\ \Delta y &= (c_{2e} Y_{se} + c_{2m} Y_{sm}) x'_s + (c_{4e} Y_{se} + c_{4m} Y_{sm}) x_s \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

mit den Fehlerkoeffizienten:

$$\begin{aligned}
 c_{1e} &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{11}}{2U} \cdot Y_e \cdot (z - z_s) \frac{dz}{Y_{se}^2}, \\
 c_{1em} &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\Phi_{11}}{2U} \cdot Y_m - kH_{x1} \cdot Y_e \right) (z - z_s) + kH_{x0} \cdot Y_e \right] \frac{dz}{Y_{se} \cdot Y_{sm}}, \\
 c_{1m} &= \int_{z_0}^{z_s} [kH_{x0} - kH_{x1}(z - z_s)] \cdot Y_m \cdot \frac{dz}{Y_{sm}^2}, \\
 c_{2e} &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{11}}{2U} (z - z_s)^2 \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 c_{2m} &= \int_{z_0}^{z_s} [kH_{x0}(z - z_s) - kH_{x1}(z - z_s)^2] \frac{dz}{Y_{sm}}, \\
 c_{3e} &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{11}}{2U} (z - z_s) \frac{dz}{Y_{se}}, \\
 c_{3m} &= \int_{z_0}^{z_s} [kH_{x0} - kH_{x1}(z - z_s)] \frac{dz}{Y_{sm}}, \\
 c_{4e} &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{11}}{2U} (z - z_s) \frac{dz}{Y_{se}} = c_{3e}, \\
 c_{4m} &= - \int_{z_0}^{z_s} kH_{x1}(z - z_s) \frac{dz}{Y_{sm}}.
 \end{aligned} \tag{59}$$

9. Form der Ablenkfehler.

Wie in 5. betrachten wir nur ein rein elektrisches oder ein rein magnetisches Ablenkkfeld, so daß statt (55) geschrieben werden kann:

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta x &= c_1 Y_s^2 + c_2 y_s' Y_s + c_3 y_s Y_s, \\
 \Delta y &= c_2 x_s' Y_s + c_4 x_s Y_s.
 \end{aligned} \right\} \tag{60}$$

a) *Verzeichnung.* Wir gehen wieder von einer kreiskegelförmigen Form des Elektronenstrahlbündels mit der Spitze in der Ebene des Auffangschirmes aus und behandeln zunächst einen *nicht* vorabgelenkten Strahl, dessen Achse im nichtabgelenkten Zustand mit der z -Achse zusammenfällt.

Da die Strahlausdehnung quer zur Strahlachse bei der Verzeichnung nicht interessiert, erhalten wir als Fehlabweichung:

$$\Delta x = c_1 Y_s^2. \quad (61)$$

Der Fehler äußert sich also in einer senkrecht zur Ablenkrichtung auftretenden Abweichung; bei Ablenkung mit Wechselspannung bzw. Wechsel-

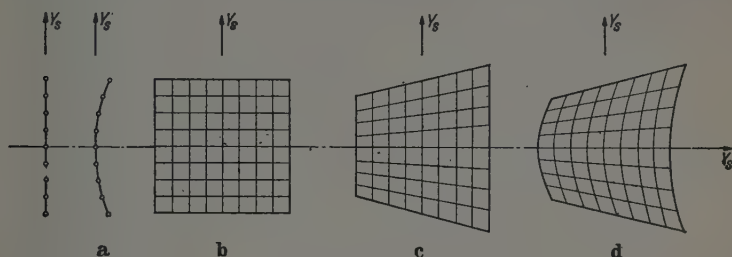


Fig. 7. Verzeichnungsfehler.

- a) Durchbiegung der Ablenkungsrichtung bei einem längs der Achse ins Ablenkkfeld einfallenden Strahl ($c_1 \neq 0$). Links die unverzerrte Ablenkung.
- b) Rechtwinkliges Koordinatennetz bei idealer Ablenkung.
- c) Trapezfehler. Verzerrung des Koordinatennetzes b) für den Fall $c_2 \neq 0$ oder $c_4 \neq 0$.
- d) Überlagerung der beiden Fehler a) und c).

Die Abbildungen sind für positive Werte der Fehlerkoeffizienten c_1 , c_2 und c_4 gezeichnet. Für negative Werte ergeben sich entsprechende Veränderungen.

strom entsteht also auf dem Auffangschirm statt eines geraden ein gekrümmter Ablenkstrich (Fig. 7a).

Für den Fall eines bereits vorabgelenkt in das betrachtete Feld eintretenden Elektronenstrahles betrachten wir wieder das in Fig. 4 dargestellte Beispiel. Es ist also, wie in 5. $y_s = y'_s = 0$; $x_s = X_s$; $x'_s = \frac{x_s}{z_s - z_0}$, so daß wir als Fehler erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= c_1 Y_s^2, \\ \Delta x &= \left(\frac{c_2}{z_s - z_0} + c_4 \right) X_s Y_s. \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Das bei fehlerfreien Ablenkorganen rechteckig erscheinende Raster (Fig. 7b) wird durch die auftretenden Fehler so verzerrt, wie dies in Fig. 7d dargestellt ist. Der Fehler setzt sich zusammen aus einer trapezförmigen Rasterverzerrung („Trapezfehler“, vgl. Fig. 7c), wobei die Neigung der Trapezkanten

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\Delta y}{X_s} = \left(\frac{c_2}{z_s - z_0} + c_4 \right) \cdot Y_s \quad (63)$$

beträgt; und aus einer Durchbiegung der parallelen Trapezkanten („Koordinatenkrümmung“, vgl. Fig. 7a).

b) *Astigmatismus*. Auch im Fall der einfachsymmetrischen Felder mit der Symmetrieebene senkrecht zur Ablenkrichtung ist der Astigmatismus von der Vorablenkung *unabhängig*; es genügt also, nur den Fall des unabgelenkt einfallenden Strahles zu untersuchen, d. h. eines Strahles, dessen Achse mit der z -Achse zusammenfällt. Für die Strahlneigung x'_s und y'_s führen wir die in (36) angegebenen Werte ein und erhalten für den Fehler:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= c_2 y'_s Y_s = - \frac{c_2 r_0 Y_s}{z_s - z_0} \sin \chi, \\ \Delta y &= c_2 x'_s Y_s = - \frac{c_2 r_0 Y_s}{z_s - z_0} \cos \chi. \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Im Gegensatz zum in 5. behandelten Astigmatismus werden hier die Strahlen nicht nur zur Achse hin oder von der Achse weg gebrochen, sondern außerdem

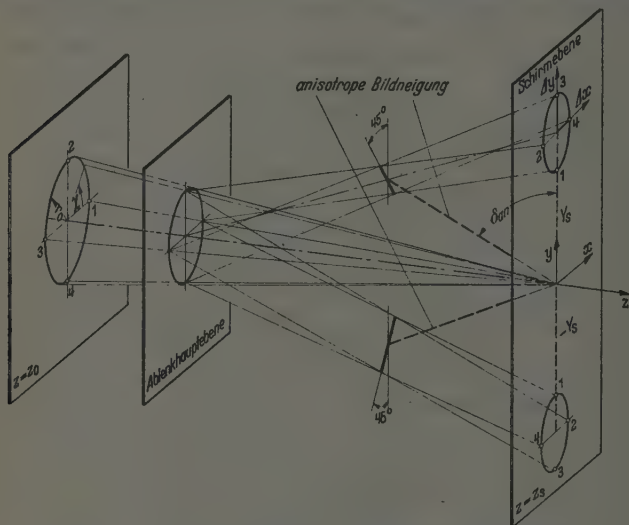


Fig. 8. Anisotroper Astigmatismus und anisotrope Bildneigung.

noch verdreht, so daß der Fehler Δx nur von der Neigung y'_s in der Y -Richtung, der Fehler Δy nur von der Neigung x'_s in der X -Richtung abhängt. Dies ist das Kennzeichen des *anisotropen Astigmatismus*. Die Verzerrungsfigur ist ein Kreis vom Halbmesser $\frac{c_2 r_0 Y_s}{z_s - z_0}$, dessen Mittelpunkt (bei Abwesenheit von Verzeichnungsfehlern) mit dem Sollwert der idealen Ablenkung übereinstimmt.

Der dem anisotropen Astigmatismus eigentümliche Strahlengang ist in Fig. 8 eingezeichnet. Im Gegensatz zum isotropen Astigmatismus entstehen hier nicht zwei zueinander senkrechte Brennlinsen, sondern nur eine, die unter 45° gegen die Koordinatenachsen geneigt ist. Die Linie, auf der dieser Strich mit wachsender Ablenkung wandert, heißt „anisotrope Bildkrümmung“. Bei Fehlern zweiter Ordnung artet diese Krümmung in zwei Geraden aus, die sich im Schnittpunkt der z -Achse mit dem Schirm treffen. Der Brennstrich auf der einen Geraden ist gegen den Brennstrich auf der anderen um 90° verdreht.

Der Winkel δ_{an} der beiden Geraden gegen die Ebene des Auffangschirms $z = z_s$ ist gegeben durch:

$$\operatorname{tg} \delta_{an} = |c_2|. \quad (65)$$

B. Trapezentzerrung bei Speicher-Bildfängerröhren und Aufsichtsröhren.

10. Problem und Möglichkeiten der elektronenoptischen Trapezentzerrung.

In der Fernsehtechnik gibt es zwei Probleme, bei welchen der im ersten Teil der Arbeit beschriebene „Trapezfehler“ unter Umständen nutzbringend verwendet werden kann. Diese Probleme sind die sogenannten „Trapezentzerrungen“ bei der speichernden Bildfängerröhre und bei der Aufsichtsbildschreibröhre.

Die einseitige *Bildfängerröhre* besteht bekanntlich aus einem lichtempfindlichen Mosaikschirm, auf welchen der fernzusehende Raumausschnitt lichtoptisch projiziert wird (Fig. 9). Dieser zur Achse des *lichtoptischen* Systems senkrecht stehende Schirm wird von einem feinen Kathodenstrahlbündel abgetastet, welches *schräg* auf ihn auftrifft. Bei Verwendung eines Systems aus zwei senkrecht zueinander ablenkenden, doppelsymmetrischen Ablenkorganen würde bei üblichen sägezahnförmigen Ablenkspannungen bzw. Ablenkströmen auf einem zur elektronenoptischen Systemachse *senkrecht* stehendem Auffangschirm ein rechteckiges Raster entstehen. Auf einem *schräg* zur Achse stehenden Schirm jedoch entsteht ein trapezförmig verzerrtes Raster.

Zur Übertragung eines einwandfreien Fernsehbildes ist es jedoch notwendig, daß das auf dem Mosaikschirm entstehende Kathodenstrahl-Zeilenraster rechteckig ist. Dies läßt sich z. B. dadurch erreichen, daß die den Ablenkorganen zugeführten sägezahnförmigen Ablenkspannungen bzw. Ablenkströme eine entsprechende Modulation erfahren; diese Methode verursacht jedoch (bei einer sauberen Entzerrung) einen relativ großen schaltungstechnischen Aufwand.

Unsere Aufgabe ist es, zu untersuchen, inwieweit sich der Trapezfehler einfach symmetrischer Ablenkorgane zur Trapezentzerrung eignet, welche Möglichkeiten einer solchen Trapezentzerrung es gibt und welche größeren Fehler dabei auftreten.

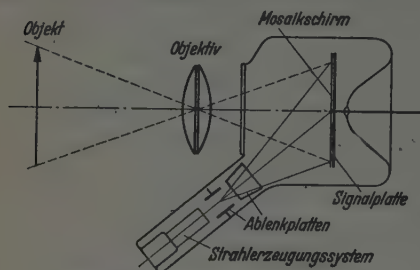


Fig. 9. Wirkungsweise der speichernden Bildfängerröhre.

Bei der Aufsichtsröhre ist an Stelle des Mosalkschirms ein Leuchtschirm angebracht, von welchem aus das Fernsehbild mittels der Linse auf einen Projektionschirm geworfen wird.

Die Trapezentzerrung bei der Aufsichtsröhre ist im allgemeinen derjenigen bei der Bildfängerröhre identisch. Hier ist die Mosaikplatte durch einen Leuchtschirm ersetzt, auf welchem das durch das schrägfallende, modulierte Kathodenstrahlbündel geschriebene Fernseh-Empfangsbild entsteht. Dieses kann entweder direkt betrachtet oder durch ein optisches System auf eine Projektionswand geworfen werden. Der Unterschied besteht vom elektronenoptischen Standpunkt aus nur in einem wesentlich größeren Strahlstrom, welcher eine größere Strahlapertur bedingt und damit auch größere astigmatische Fehler nach sich zieht

Durch die Technik des Röhren- und Gerätebaus werden der Trapezentzerrung einige Bedingungen auferlegt, die wir im folgenden berücksichtigen wollen und die auch einige sprachliche Vereinfachungen mit sich bringen. Es ist in der Fernsehtechnik üblich, das Bild in *waagerechte* Zeilen zu zerlegen. Waagerechte Linien wollen wir daher Zeilen nennen; das waagerecht ablenkende Ablenkorgan die *Zeilenablenkung*, das senkrecht ablenkende die *Bildablenkung*. Der schräge, das Elektronenerzeugungssystem enthaltende Röhrenstutzen, liegt aus konstruktiven Gründen unterhalb der Röhre. Dies bedingt, daß bei Ablenkung mit doppelsymmetrischen Ablenkkfeldern die parallelen Trapezkanten waagerecht liegen, und zwar die längere Kante oben, und daß die Zeilen unten einen geringeren, oben einen größeren Abstand voneinander haben als in der Mitte.

Bei Berücksichtigung dieser Gegebenheiten ergeben sich zwei Möglichkeiten einer Trapezentzerrung:

a) Man ordnet das Zeilenablenkfeld vor dem Bildablenkfeld (im Sinne der Elektronenbewegung gerechnet) an (Fig. 10a). Das Zeilenablenkfeld ist dann doppelsymmetrisch, das Bildablenkfeld einfachsymmetrisch mit

Ablenkung in der Symmetrieebene. Bei rein elektrischer Bildablenkung besteht die Anordnung aus zwei gleichsinnig durchgebogenen Ablenkplatten, Eine der möglichen Ablenkspulenformen bei rein magnetischer Ablenkung ist in Fig. 10a wiedergegeben.

b) Die Reihenfolge der Ablenkorgane ist gegen a) vertauscht. Das näher zur Kathode liegende Bildablenkfeld ist doppelt-, das näher zum Schirm liegende Zeilenablenkfeld einfachsymmetrisch (Fig. 10b); die Ablenkung erfolgt beim letzteren senkrecht zur Symmetrieebene. Bei rein

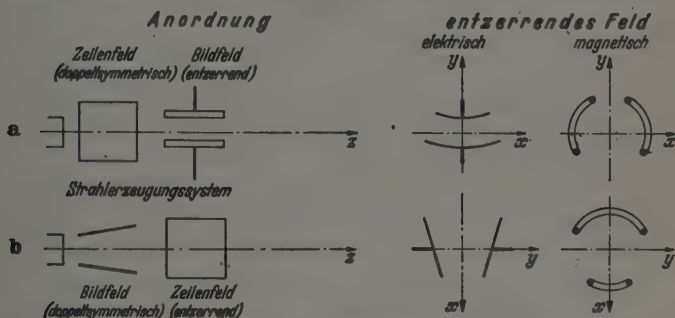


Fig. 10. Die beiden Möglichkeiten der elektronenoptischen Trapezentzerrung.

- a) Einfachsymmetrische Bildablenkung, dessen Symmetrieebene die Ablenkrichtung mit einschließt, dient als Entzerrungsorgan.
- b) Zur Entzerrung wird ein einfachsymmetrisches Zeilenablenkfeld verwendet, dessen Symmetrieebene senkrecht zur Ablenkrichtung liegt.

elektrischem Zeilenfeld entspricht dies im allgemeinen einer Anordnung mit schräggestellten Ablenkplatten; das rein magnetische Feld kann z. B. durch eine Spule nach Fig. 10b erzeugt werden.

11. Bildablenkfeld als Entzerrungsorgan.

Die im Teil A der Arbeit untersuchten „Trapezfehler“, wie auch die anderen Fehler bezogen sich stets auf einen achsensenkrechten Auffangschirm. Wir wollen deshalb unser Problem auch auf einen solchen Schirm beziehen und zunächst feststellen, wie das Raster auf ihm aussehen muß, damit auf dem schrägen Schirm ein rechteckiges Raster erscheint.

Ist L_B (Fig. 11) der Abstand der Ablenkhauptebene des (einfach symmetrischen, vgl. Fig. 10a) Bildablenkfeldes vom Schirm (der Durchstoßungspunkt der elektronenoptischen Achse durch den achsensenkrechten Schirm fällt mit demjenigen durch den schrägen Schirm zusammen), ist weiter α der Winkel zwischen den beiden Schirmen, γ der Bildablenkwinkel,

B die zugehörige Ablenkung auf dem schrägen, B_T auf dem achsensenkrechten Schirm, so ist

$$B_T = L_B \cdot \operatorname{tg} \gamma \quad (66)$$

und

$$B = L_B \cdot \frac{\sin \gamma}{\sin (90^\circ - \alpha - \gamma)} = L_B \cdot \frac{\sin \gamma}{\cos (\gamma + \alpha)}, \quad (67)$$

somit

$$B_T = \frac{B L_B \cos \alpha}{L_B + B \sin \alpha} \quad (68)$$

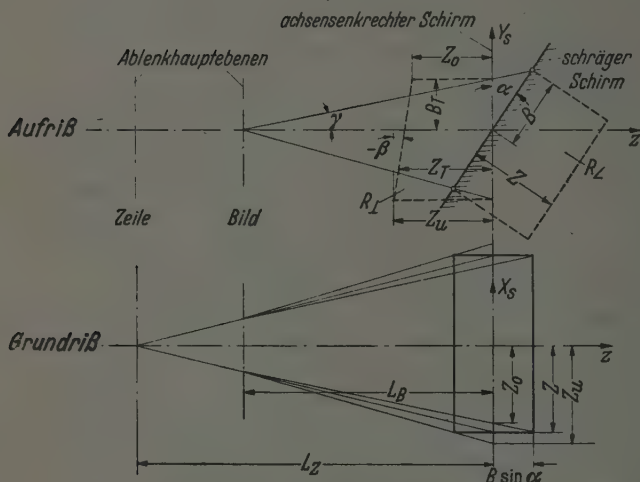


Fig. 11. Zur Feststellung, wie das Raster auf einem achsensenkrechten Schirm aussehen muß, damit es auf dem schrägen unverzerrt erscheint, wenn das Bild-ablenkfeld als Entzerrungsorgan dient. Die gestrichelten Linien sind die aus der betreffenden Schirmebene in die Papierebene umgeklappten Rasterumrisse. (R_{\perp} Raster auf schrägem, R_{\perp} auf achsensenkrechtem Schirm.)

Die Beziehung zwischen der Zeilenlänge Z_T ¹⁾ auf dem achsensenkrechten Schirm und der Zeilenlänge Z auf dem schrägen Schirm ergibt sich aus der Figur. Es ist

$$\frac{Z - Z_T}{B \sin \alpha} = \frac{L_B \cdot \frac{Z}{L_Z}}{L_B + B \sin \alpha}$$

oder

$$Z - Z_T = \frac{Z B L_B \sin \alpha}{L_Z (L_B + B \sin \alpha)} = \frac{Z B_T}{L_Z} \operatorname{tg} \alpha, \quad (69)$$

¹⁾ In Fig. 11 durch die beiden Grenzwerte Z_0 (oben) und Z_u (unten) gekennzeichnet.

wenn L_Z der Abstand der Ablenk-Hauptebene des Zeilenablenkfeldes vom Schirm ist.

Das Raster auf dem achsensenkrechten Schirm muß also die Form eines Trapezes annehmen. Die Neigung der schrägen (seitlichen) Trapezkanten gegen die Senkrechte ist

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{Z_T - Z}{B_T} = - \frac{Z}{L_Z} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (70)$$

Um dieses Trapezraster auf dem achsensenkrechten Schirm mittels eines einfachsymmetrischen Ablenkfeldes zu erzielen, müssen dessen Fehlerkoeffizienten b_2 und b_4 laut (33) und (70) folgender Bedingung genügen:

$$b_2 + b_4 L_Z = - \operatorname{tg} \alpha, \quad (71)$$

da $z_s - z_0 = L_Z$ und $X_s = Z$ ist, wenn die y -Richtung des Bildablenkfeldes nach oben positiv gerechnet wird.

Damit der Zeilenabstand über das ganze Raster des schrägen Auffangschirmes konstant bleibt, muß eine Zeilendrängung auf dem achsensenkrechten Schirm hervorgerufen werden; damit also B proportional mit der Ablenkspannung bzw. mit dem Ablenkstrom wächst, muß B_T eine Abweichung von der Proportionalität zeigen. Diese Abweichung ist durch (66) gegeben.

Für kleine Ablenkungen können wir diesen Ausdruck nach B entwickeln und erhalten:

$$B_T = B \cos \alpha - \frac{B^3}{L_B^3} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{B^3}{L_B^3} \sin^2 \alpha \cos \alpha + \dots \quad (72)$$

Schreiben wir Y_s statt $B \cos \alpha$, so ergibt sich hierfür

$$B_T = Y_s - \frac{Y_s^3}{L_B^3} \operatorname{tg} \alpha + \frac{Y_s^3}{L_B^3} \operatorname{tg}^2 \alpha + \dots \quad (73)$$

Das zweite Glied dieser Entwicklung entspricht den Fehlern zweiter Ordnung. Durch Vergleich mit (32) erhält man als Bedingung für einen gleichmäßigen Zeilenabstand auf dem schrägen Schirm:

$$\Delta y = b_1 \cdot Y_s^3 = - \frac{Y_s^3 \operatorname{tg} \alpha}{L_B}$$

oder

$$b_1 = - \frac{\operatorname{tg} \alpha}{L_B}. \quad (74)$$

Macht man jedoch $b_1 \neq 0$, so werden auf dem achsensenkrechten Schirm die geneigten Trapezflanken durchgebogen (vgl. Fig. 12) und eine ent-

sprechende Durchbiegung erfahren auch die seitlichen Begrenzungen des Rasterrechtecks auf dem schrägen Schirm. Eine derartige Bildverzerrung ist im allgemeinen nicht tragbar. Da andererseits die notwendige Zeilendrängung durch die Verformung des Ablenksägezahns mit relativ einfachen

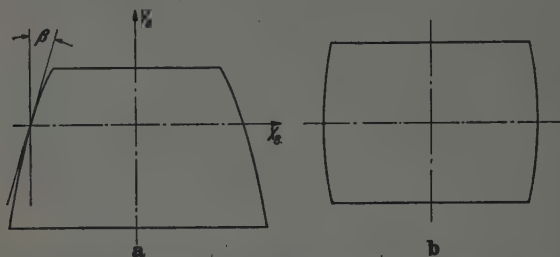


Fig. 12. Form des Trapezes auf dem achsensenkrechten Schirm (a) und des Rechtecks auf dem schrägen Schirm (b), wenn der Geometriefehler (Zeilendrängung) elektronenoptisch entzerrt wird.

Schaltmitteln herbeigeführt werden kann, wird man auf eine elektronenoptische Korrektur der Zeilendrängung verzichten und damit gerade Rasterbegrenzungen erzielen. Die Forderung für eine geradlinige Rasterbegrenzung (soweit es die Fehler zweiter Ordnung betrifft) ist also nach (32):

$$b_1 = 0. \quad (75)$$

Weiter ist an das Bildablenkfeld die Forderung zu stellen, daß das Raster auf dem schrägen Schirm überall möglichst scharf sein soll. Nach 5. tritt hier ein isotroper Astigmatismus auf. Läßt man die tangentielle und sagittale Bildneigung zusammenfallen, so bleibt der Punkt längs dieser resultierenden Bildneigung auch bei Ablenkung unverzerrt. Apzustreben ist dann, daß diese resultierende Neigung mit der Neigung des schrägen Auffangschirmes übereinstimmt.

Damit die beiden Bildneigungen zusammenfallen, muß die Bedingung:

$$b_2 = b_3 \quad (76)$$

als Folge von (38) und (39) erfüllt sein. Soll die resultierende Bildneigung auch noch mit der Neigung des schrägen Auffangschirmes übereinstimmen, so muß außerdem die Bedingung erfüllt sein:

$$b_2 = b_3 = -\operatorname{tg} \alpha. \quad (77)$$

Die Bedingungen (71), (75) und (76), welche notwendig sind, damit ein einwandfreies Raster entsteht, sind infolge des relativ komplizierten Aufbaus der Fehlerkoeffizienten b_1 , b_2 , b_3 und b_4 zunächst etwas unübersichtlich

[vgl. Gl. (29)]. Sie werden übersichtlicher, wenn man sich auf relativ zur Strahllänge kurze Ablenkkfelder beschränkt, indem man in (29) $-L_B$ statt $z - z_s$ schreibt. Da man aus Gründen eines zu großen schaltungstechnischen Aufwands wohl kaum eine kombinierte elektrische und magnetische Ablenkung verwenden wird, wollen wir, wie schon früher erwähnt, die elektrische und magnetische Ablenkung für sich behandeln.

Für die Fehlerkoeffizienten eines kurzen, *rein magnetischen* Ablenkkfeldes ergeben sich nach (29) die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} b_{1m} &= -\frac{L_B}{Y_s} \cdot S_1, \\ b_{2m} &= -\frac{L_B^2}{Y_s} \cdot S_2, \\ b_{3m} &= \frac{L_B^3}{Y_s} \cdot S_2, \\ b_{4m} &= \frac{L_B}{Y_s} \cdot S_2, \\ b_{5m} &= \frac{L_B}{Y_s} \cdot S_2, \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} Y \, dz, \\ S_2 &= \int_{z_0}^{z_s} k H_{x1} \, dz, \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

ist. Aus dieser Zusammenstellung ist z. B. sofort zu erkennen, daß die Bedingung (76), d. h. die Behebung des Astigmatismus, sich nicht erfüllen läßt. Die Trapezentzerrungs-Bedingung (71) wird zu:

$$-\frac{L_B}{Y_s} S_2 (L_B - L_Z) = -\operatorname{tg} \alpha,$$

d. h. es muß sein

$$S_2 = -\frac{Y_s \cdot \operatorname{tg} \alpha}{L_B (L_Z - L_B)}. \quad (80)$$

Außerdem muß nach (75) sein:

$$S_1 = 0. \quad (81)$$

Diese beiden Bedingungen lassen sich miteinander vereinen. Es läßt sich also ein Rechteck mit geraden Kanten auf dem schrägen Schirm durch ein einfachsymmetrisches magnetisches Bildablenkkfeld erzielen. Der Astigma-

tismus dagegen läßt sich nicht vermeiden. Auf dem schrägen Schirm entsteht nach (37) als Verzerrungsfigur eine Ellipse mit den Halbachsen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{x} &= \frac{r_0 \cdot Y_s L_B \operatorname{tg} \alpha}{(L_Z - L_B)(L_B - Y_s \operatorname{tg} \alpha)} \approx \frac{r_0 Y_s \operatorname{tg} \alpha}{L_Z - L_B} \\ \Delta \bar{y} &= \frac{r_0 Y_s L_B \operatorname{tg} \alpha (2 L_B - L_Z)}{\cos \alpha (L_Z - L_B) L_Z (L_B - Y_s \operatorname{tg} \alpha)} \approx \frac{r_0 Y_s \operatorname{tg} \alpha (2 L_B - L_Z)}{(L_Z - L_B) L_Z \cos \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

Bei einer kurzen *rein elektrischen* Bildablenkung sind die Fehlerkoeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} b_{1e} &= -\frac{L_B}{Y_s^2} (T_1 - T_2) - \frac{T_3}{Y_s^2}, \\ b_{2e} &= \frac{L_B}{Y_s} \cdot T_4 - \frac{T_5}{Y_s}, \\ b_{3e} &= -\frac{L_B}{Y_s} \cdot T_4 - \frac{T_6}{Y_s}, \\ b_{4e} &= -\frac{L_B}{Y_s} \cdot T_4, \\ b_{5e} &= \frac{L_B}{Y_s} \cdot T_4, \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

wobei die T_i die Integrale

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{00} \cdot \Phi_{01}}{4 U^2} dz, \\ T_2 &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{02} Y}{U} dz, \\ T_3 &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{00} Y'}{2 U} dz, \\ T_4 &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{02}}{U} dz, \\ T_5 &= \int_{z_0}^{z_s} \frac{\Phi_{00}}{2 U} dz \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

darstellen. Da hier die Anzahl der voneinander nicht oder wenig abhängiger, durch die Integrale dargestellter Konstanten wesentlich größer als bei

magnetischer Bildablenkung ist, ist hier die Beseitigung aller Fehler zweiter Ordnung, wenigstens theoretisch, möglich.

Die „Trapezentzerrungs-Bedingung“ lautet hier:

$$\frac{L_B (L_Z - L_B) T_4 + T_5}{Y_s} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (85)$$

die Bedingung der geraden Rasterkanten (75):

$$L_B (T_1 - T_2) + T_3 = 0. \quad (86)$$

Sollen beide Bildneigungen zusammenfallen (Bedingung für Anastigmatismus), so muß Bedingung (76) erfüllt sein. Mit Berücksichtigung von (83) ergibt sie, daß

$$T_4 = 0 \quad (87)$$

sein muß. Aus (85) erhält man dann:

$$T_5 = Y_s \operatorname{tg} \alpha. \quad (88)$$

Die resultierende Bildneigung, längs der der Elektronenbrennfleck auch bei Ablenkung unverzerrt bleibt, ergibt sich dann aus (38) und (39)

$$\operatorname{tg} \delta = -b_{2e} = -b_{3e} = +\frac{T_5}{Y_s} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (89)$$

Sobald also der Astigmatismus zum Verschwinden gebracht ist, fällt die Bildneigung automatisch mit der Ebene des schrägen Schirmes zusammen.

Überlegt man sich, wie das Ablenkkfeld aussieht, welches den obigen Bedingungen genügt, so ergibt sich eine relativ komplizierte, unempfindliche und so praktisch kaum brauchbare Form. In der Praxis wird man gewöhnlich gewisse Fehler noch zulassen und dafür zu einfacheren Formen der Ablenkorgane gelangen. Bei Bildfängerröhren z. B., die eine sehr schlanke Apertur haben, wird man in erster Linie die Verzeichnung zu vermeiden suchen, da die astigmatische Fleckverzerrung nur gering sein wird.

12. Zeilenablenkkfeld als Entzerrungsorgan.

Es wird hier die Anordnung nach Fig. 11b benutzt. Im Gegensatz zu Abschnitt 11. ist hier das entzerrende Zeilenfeld einfach symmetrisch mit Ablenkrichtung *senkrecht* zur Symmetrieebene. Zunächst soll wieder festgestellt werden, wie das Raster auf einem achsensenkrechten Schirm aussehen muß, damit es auf dem schrägen Schirm als Rechteck erscheint.

Mit den Bezeichnungen der Fig. 13 erhalten wir ähnlich wie in 11.:

$$B_T = L_B \cdot \operatorname{tg} \gamma, \quad (90)$$

$$B = L_B \cdot \frac{\sin \gamma}{\cos(\alpha + \gamma)}, \quad (91)$$

also

$$B_T = \frac{B L_B \cos \alpha}{L_B + B \sin \alpha}. \quad (92)$$

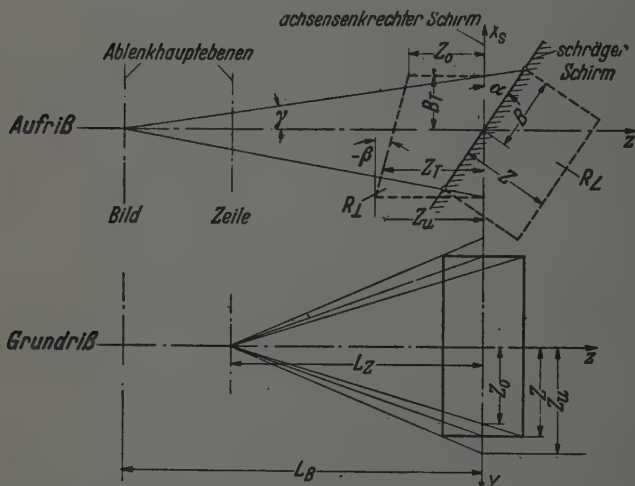


Fig. 13. Zur Feststellung, wie das Raster auf einem achsensenkrechten Schirm aussehen muß, damit es auf dem schrägen unverzerrt erscheint, wenn das Zeilenablenkfeld als Entzerrungsorgan verwendet wird. Die gestrichelten Linien sind die aus der betreffenden Schirmebene in die Papierebene umgeklappten Rasterumrisse. (R_L Raster auf schrägem, R_A auf achsensenkrechtem Schirm.)

Für kleine Ablenkungen läßt sich dieser Ausdruck nach B entwickeln:

$$B_T = B \cos \alpha - \frac{B^2}{L_B} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{B^3}{L_B^2} \sin^2 \alpha \cos \alpha + \dots \quad (93)$$

Für die Zeilenablenkung ergibt sich

$$\frac{Z - Z_T}{B \sin \alpha} = \frac{Z}{L_Z + B \sin \alpha} \quad (94)$$

und für die Neigung der Trapezflanken gegen die Senkrechte

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{Z_T - Z}{B_T} = - \frac{Z}{L_B} \cdot \frac{L_B + B \sin \alpha}{L_Z + B \sin \alpha} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (95)$$

Die Trapezflanken sind hier im Gegensatz zum in 11. behandelten Fall nicht gerade, sondern gekrümmt (vgl. Fig. 13). Für kleine Ablenkungen ergibt sich als Neigung der Trapezflanken wieder

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{Z}{L_Z} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (96)$$

Mit (63) erhält man somit als „Trapezentzerrungs-Bedingung“, wenn $Z = Y_s$ gesetzt wird:

$$\frac{c_3}{L_B} + c_4 = -\frac{1}{L_Z} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (97)$$

Die Beseitigung der Zeilendrängung und die Herbeiführung der geforderten gekrümmten Trapezflanken ist in diesem Fall durch Ausnutzung der Fehler zweiter Ordnung nicht möglich. Um die in 9. beschriebene und durch (58) gegebene Durchbiegung jeder einzelnen Zeile zu vermeiden, muß

$$c_1 = 0 \quad (98)$$

gemacht werden.

Der auftretende *Astigmatismus* ist anisotrop. Er läßt sich in der Ebene des achsensenkrechten Schirmes nur vermeiden, wenn

$$c_2 = 0 \quad (99)$$

gemacht wird. In der Ebene des schrägen Schirmes dagegen ist er *unvermeidbar*. Auf diesem Schirm erscheint der anisotrope Astigmatismus als schräg zur Ablenkrichtung stehende Ellipse und ist auf der oberen und unteren Schirmhälfte verschieden. Für $c_2 = 0$ ist er auf beiden Hälften praktisch gleich und erscheint als Ellipse mit der großen Achse in Bildrichtung.

Zwecks besseren Durchblicks untersuchen wir wieder Ablenkfelder, die als kurz im Verhältnis zur Strahllänge angenommen werden können, und zwar elektrische und magnetische getrennt.

Für ein kurzes, *rein elektrisches* Zeilenablenkfeld sind die Ausdrücke für die Fehlerkoeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} c_{1e} &= -\frac{L_Z}{Y_s} \cdot P_1, \\ c_{2e} &= \frac{L_Z^2}{Y_s} \cdot P_2, \\ c_{3e} &= -\frac{L_Z}{Y_s} \cdot P_2, \\ c_{4e} &= -\frac{L_Z}{Y_s} \cdot P_2 \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \int_{z_0}^{z_3} \frac{\Phi_{11} Y}{2 U} dz, \\ P_2 &= \int_{z_0}^{z_3} \frac{\Phi_{11}}{2 U} dz. \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

Um das Trapez zu entzerren, muß also nach (97):

$$\frac{L_Z \cdot P_2}{L_B \cdot Y_s} (L_Z - L_B) = -\frac{1}{L_Z} \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

oder

$$P_2 = \frac{L_B \cdot Y_s \cdot \operatorname{tg} \alpha}{L_Z^2 (L_B - L_Z)} \quad (102)$$

sem. Um durchgebogene Zeilen („Koordinatenkrümmung“) zu vermeiden, muß nach (98):

$$P_1 = 0 \quad (103)$$

gemacht werden. Die beiden Bedingungen (102) und (103) sind miteinander vereinbar. Um dagegen den Astigmatismus symmetrisch und relativ gering zu machen, muß nach (99)

$$P_2 = 0 \quad (104)$$

werden. Dies steht jedoch im Gegensatz zu (102). Die Verzerrungsfiguren sind also bei der elektrischen Ablenkung stets verschieden, je nachdem sich der Elektronenbrenntleck auf der oberen oder auf der unteren Hälfte des Bildrasters befindet. Die Ellipsenachsen sind von der Größenordnung $\frac{\tau_0 Y_s \operatorname{tg} \alpha (2 L_B - L_Z)}{L_B (L_B - L_Z)}$.

Bei einem kurzen, rein magnetischen Zeilenablenkfeld vereinfachen sich die einzelnen Fehlerkoeffizienten zu:

$$\left. \begin{aligned} c_{1m} &= \frac{L_Z \cdot Q_1 + Q_2}{Y_s^2}, \\ c_{2m} &= \frac{L_Z^2 Q_3 + L_Z Q_4}{Y_s}, \\ c_{3m} &= \frac{L_Z Q_3 + Q_4}{Y_s}, \\ c_{4m} &= \frac{L_Z Q_3}{Y_s}, \end{aligned} \right\} \quad (105)$$

wobei die Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= \int_{z_0}^{z_2} k H_{x1} Y dz, \\ Q_2 &= \int_{z_0}^{z_1} k H_{x0} Y dz, \\ Q_3 &= \int_{z_0}^{z_1} k H_{x1} dz, \\ Q_4 &= \int_{z_0}^{z_1} k H_{x0} dz \end{aligned} \right\} \quad (106)$$

eingeführt sind.

Zur Herbeiführung der Trapezkompensation ist es nach (97) notwendig, daß

$$L_Z (L_B - L_Z) Q_3 - L_Z Q_4 = - \frac{L_B}{L_Z} \cdot Y_s \operatorname{tg} \alpha \quad (107)$$

ist. Zur Vermeidung der durchgebogenen Zeilen (der „Koordinatenkrümmung“) muß nach Gl. (98)

$$L_Z Q_1 + Q_2 = 0 \quad (108)$$

sein. Zur Symmetrierung des astigmatischen Fehlers endlich muß nach (99)

$$L_Z Q_3 + Q_4 = 0 \quad (109)$$

gemacht werden. Führt man diese Bedingung tatsächlich durch, so vereinfacht sich die „Trapezentzerrungsbedingung“ (107) zu

$$Q_3 = - \frac{Y_s \operatorname{tg} \alpha}{L_Z^2} \quad (110)$$

Man wird auch hier, ähnlich wie bei dem rein elektrischen Bildablenkfeld als Entzerrungsorgan sich nicht krampfhaft an die Bedingungen (109) und (110) halten, sondern eine Kompromißlösung zwischen der Kompliziertheit der Feldform und den Forderungen nach einem idealen Raster finden, um so mehr, als der astigmatische Fehler hier nicht vollkommen vermieden, sondern nur zu einem Minimum gemacht werden kann.

C. Ablenkfehler bei Braunschen Röhren mit nichtsymmetrierter Ablenkspannung¹⁾.

13. Problemstellung, Anordnung und ideale Ablenkung.

Im Kathodenstrahlröhrenbau, insbesondere im Bau von Oszillographenröhren mit elektrostatischer Ablenkung wird aus Gründen der Schaltungsvereinfachung oft eine Platte jedes Ablenkplattenpaares mit der Anode verbunden. Durch diese Verbindung entstehen, trotz der materiell

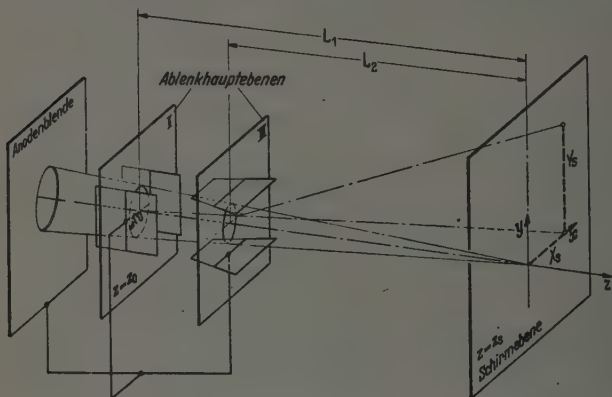


Fig. 14. Anordnung der Ablenkfehler und Festlegung des Koordinatensystems bei einem Kathodenstrahlröhren für nichtsymmetrierte Ablenkspannungen.

doppelsymmetrischen Form der beiden Ablenkplattenpaare zwei einfachsymmetrische Ablenkkfelder mit Ablenkrichtung in der Symmetrieebene, die die in Teil A I der Arbeit beschriebenen Fehler zweiter Ordnung, insbesondere auch den recht unangenehmen Trapezfehler aufweisen. Im folgenden wollen wir uns diese Fehler etwas näher ansehen und Möglichkeiten ihrer Vermeidung diskutieren.

Die Anordnung der beiden Felder relativ zueinander und zum Leuchtschirm ist in Fig. 14 dargestellt. Die Ablenkkfelder seien soweit voneinander entfernt, daß sie sich gegenseitig praktisch nicht mehr beeinflussen. Der Strahl falle ins erste Ablenkkfeld längs der Achse ein und werde von diesem Feld in Richtung der x -Achse abgelenkt. Das zweite Ablenkkfeld lenke dann in der y -Richtung ab. Die Ergebnisse des Abschnitts A I sind also für das erste Ablenkkfeld dahingehend abzuändern, daß x und y bzw. x' und y' unter Beachtung einer eventuellen Vorzeichenänderung miteinander vertauscht werden.

¹⁾ Vgl. hierzu auch Pieplow u. Steudel, Arch. f. Elektrot. **32**, 627, 1938.

Das erste Ablenkkfeld soll durch die Reihe:

$$\varphi_1 = U + \overline{\Phi_{00}} + \overline{\Phi_{01}} \cdot x + \overline{\Phi_{02}} x^2 - \left(\frac{\Phi_{00}''}{2} + \overline{\Phi_{02}} \right) y^2 + \dots \quad (111)$$

das zweite wie früher durch die Reihe (6) dargestellt werden. Entsprechend ist die ideale (Gaußsche) Ablenkung durch Einwirkung des ersten Feldes

$$\left. \begin{aligned} x &= x'_s(z - z_s) + X, \\ y &= y'_s(z - z_s), \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

wobei

$$X = \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \frac{\Phi_{01}}{2U} dz. \quad (113)$$

Da für die Form der Verzerrungsfigur nur die äußeren Strahlen („Mantelstrahlen“) des Elektronenstrahlbündels maßgebend sind, wollen wir in (11) x'_s und y'_s durch die Neigungen dieser Mantelstrahlen ersetzen:

$$x'_s = -\frac{r_0}{L_1} \cdot \cos \chi, \quad y'_s = -\frac{r_0}{L_1} \cdot \sin \chi. \quad (114)$$

Hierin ist r_0 der Halbmesser des unabgelenkten Strahles in der Ablenkhauptebene $z = z_0$ des ersten Ablenkplattenpaares, L_1 der Abstand dieser Ebene vom Leuchtschirm und χ der Umlaufwinkel um die Achse (Zylinderkoordinaten).

Die Gleichungen (23) für die ideale Ablenkung durch das zweite Ablenkplattenpaar können mit diesen Festlegungen besser geschrieben werden

$$\left. \begin{aligned} x &= X_s + \left(\frac{X_s}{L_1} - \frac{r_0}{L_1} \cos \chi \right) (z - z_s), \\ y &= -\frac{r_0}{L_1} \sin \chi (z - z_s) + Y(z), \end{aligned} \right\} \quad (115)$$

wobei mit X_s die Ablenkung in der Ebene des Leuchtschirmes durch das erste Ablenkkfeld ist. Sie ergibt sich aus (113), wenn dort für die obere Grenze z_s statt z gesetzt wird. $Y(z)$ ist nach (22):

$$Y = \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^z \frac{\Phi_{01}}{2U} dz. \quad (116)$$

14. Berechnung der Fehlerkoeffizienten.

Die Ablenkfehler ergeben sich durch Superposition der Fehler der Einzelfelder. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= \bar{b}_1 X_s^2 - \frac{r_0 \cos \chi}{L_1} (\bar{b}_3 X_s + b_2 Y_s) + \left(\frac{b_2}{L_1} + b_4 \right) X_s Y_s, \\ \Delta y &= b_1 Y_s^2 + \frac{r_0 \sin \chi}{L_1} (\bar{b}_2 X_s - b_3 Y_s). \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

Dabei sind die einzelnen Fehlerkoeffizienten:

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{b}_1 &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\overline{\Phi_{00}} \cdot \overline{\Phi_{01}}}{4 U^2} - \frac{\overline{\Phi_{02}} X}{U} \right) (z - z_s) - \frac{\overline{\Phi_{00}} X'}{2 U} \right] \frac{dz}{X_s^2}, \\
 \bar{b}_2 &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\overline{\Phi_{00}''}}{2 U} + \frac{\overline{\Phi_{02}}}{U} \right) (z - z_s)^2 - \frac{\overline{\Phi_{00}}}{2 U} \right] \frac{dz}{X_s}, \\
 \bar{b}_3 &= - \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\overline{\Phi_{02}}}{U} (z - z_s)^2 - \frac{\overline{\Phi_{00}}}{2 U} \right] \frac{dz}{X_s}, \\
 b_1 &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\Phi_{00} \cdot \Phi_{01}}{4 U^2} - \frac{\Phi_{02} Y}{U} \right) (z - z_s) - \frac{\Phi_{00} Y'}{2 U} \right] \frac{dz}{Y_s^2}, \\
 b_2 &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\left(\frac{\Phi_{00}''}{2 U} + \frac{\Phi_{02}}{U} \right) (z - z_s)^2 - \frac{\Phi_{00}}{2 U} \right] \frac{dz}{Y_s}, \\
 b_3 &= - \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\Phi_{02}}{U} (z - z_s)^2 + \frac{\Phi_{00}}{2 U} \right] \frac{dz}{Y_s}, \\
 b_4 &= \int_{z_0}^{z_s} \left[\frac{\Phi_{00}''}{2 U} + \frac{\Phi_{02}}{U} \right] (z - z_s) \frac{dz}{Y_s}.
 \end{aligned} \right\} \quad (116)$$

Es entstehen wieder *Verzeichnung* und *Astigmatismus*. Die Verzeichnung ist gegeben durch

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta x &= \bar{b}_1 X_s^2 + \left(\frac{b_2}{L_1} + b_4 \right) X_s Y_s, \\
 \Delta y &= b_1 Y_s^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (119)$$

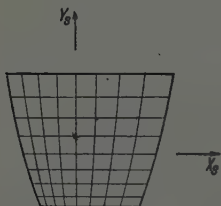


Fig. 15.

Verzeichnung bei einer Oszillographenröhre mit nichtsymmetrischen Ablenkspannungen, angegeben für positive Werte der Fehlerkoeffizienten b_1 , \bar{b}_1 , b_2 und b_4 . Bei negativen Werten der einzelnen Koeffizienten ändert sich das Raster entsprechend.

Ein rechtwinkliges Koordinatennetz wird bei positiven Fehlerkoeffizienten so verzerrt, wie es in Fig. 15 angegeben ist. Es entsteht also sowohl ein

„Trapez“- als auch ein „Maßstabsfehler“. Der letztere tritt in beiden Ablenkrichtungen auf.

Der Astigmatismus ist isotrop. Die Verzerrungsfigur ist durch die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= -\frac{r_0 \cos \chi}{L_1} (\bar{b}_3 X_s + b_2 Y_s), \\ \Delta y &= -\frac{r_0 \sin \chi}{L_1} (b_3 Y_s - \bar{b}_2 X_s) \end{aligned} \right\} \quad (120)$$

gegeben. Es ist eine Ellipse, deren Halbachsen $\frac{r_0}{L_1} (b_3 X_s + b_2 Y_s)$ und $\frac{r_0}{L_1} (b_3 Y_s - b_2 X_s)$ stets in Richtung der Koordinatenachsen x und y liegen. Ihre Größe ändert sich mit der Lage im Raster (mit der Größe von X_s und Y_s). Bemerkenswert ist, daß es Streifen im Raster gibt, auf welchen die Ellipse in einen Strich oder gar einen Punkt ausartet. Dies geschieht für diejenigen Werte von X_s und Y_s , die die Klammerausdrücke in (120) zu Null machen.

15. Vermeidbarkeit der Fehler.

Die durch unsymmetrisch angelegte Ablenkspannung hervorgerufenen Fehler versucht man meist durch eine „einfachsymmetrische“ Ausbildung der Ablenkplattenpaare wieder wegzubringen¹⁾. Inwieweit dies theoretisch möglich ist, soll im folgenden gezeigt werden:

Nach (119) verschwindet das Trapez, wenn

$$b_2 + b_4 L_1 = 0 \quad (121)$$

wird, und der Maßstabsfehler, wenn

$$b_1 = \bar{b}_1 = 0 \quad (122)$$

wird. Damit der Astigmatismus verschwindet, muß nach (120)

$$b_2 = \bar{b}_2 = b_3 = \bar{b}_3 = 0 \quad (123)$$

sein. Wird die Bedingung (123) eingehalten, so vereinfacht sich die Bedingung für das Verschwinden des Trapezes zu:

$$b_4 = 0. \quad (124)$$

Mit anderen Worten, alle Fehlerkoeffizienten, die in diesem Fall eine Rolle spielen, sollen verschwinden.

Man erhält wieder einen besseren Durchblick, wenn man sich auf im Verhältnis zur Strahllänge kurze Ablenkfelder beschränkt. Für die Fehlerkoeffizienten ergibt sich in diesem Fall, wenn noch der Abstand L_2 zwischen

¹⁾ Vgl. z. B. H. Pieplow und E. Steudel, a. a. O.

der Ablenk-Hauptebene des zweiten Ablenkfeldes und dem Leuchtschirm eingeführt wird:

$$\left. \begin{aligned} \bar{b}_1 &= -\frac{L_1(\bar{K}_1 - \bar{K}_2) + \bar{K}_3}{X_s^2}, \\ \bar{b}_2 &= \frac{L_1^2 \bar{K}_4 - \bar{K}_5}{X_s}, \\ \bar{b}_3 &= -\frac{L_1^2 \bar{K}_4 + \bar{K}_5}{X_s}, \\ \bar{b}_1 &= -\frac{L_2(K_1 - K_2) + K_3}{Y_s^2}, \\ \bar{b}_2 &= \frac{L_2^2 K_4 - K_5}{Y_s}, \\ \bar{b}_3 &= -\frac{L_2^2 K_4 + K_5}{Y_s}, \\ \bar{b}_4 &= -\frac{L_2 K_4}{Y_s}, \end{aligned} \right\} \quad (125)$$

wenn mit K_i die Abkürzungen für die Integrale

$$\left. \begin{aligned} \bar{K}_1 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00} \Phi_{01}}{4U^2} dz, & \bar{K}_2 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{02} X}{U} dz, \\ \bar{K}_3 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00} X'}{2U} dz, & \bar{K}_4 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{02}}{U} dz, \\ \bar{K}_5 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00}}{2U} dz, & K_1 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00} \Phi_{01}}{4U^2} dz, \\ K_2 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{02} Y}{U} dz, & K_3 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00} Y'}{2U} dz, \\ K_4 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{02}}{U} dz, & K_5 &= \int_{z_0}^{z_g} \frac{\Phi_{00}}{2U} dz \end{aligned} \right\} \quad (126)$$

bezeichnet werden. Da je eine Ablenkplatte jedes der Plattenpaare auf dem Potential der letzten Anode liegt, ist es nicht möglich, K_5 bzw. \bar{K}_5 gleich Null zu machen.

Damit der Astigmatismus verschwindet, muß jedoch $b_2 = b_3$ bzw. $\bar{b}_2 = \bar{b}_3$ werden, was nach (125) mit der Bedingung $K_4 = 0$ bzw. $\bar{K}_4 = 0$ verknüpft ist.

Damit zugleich das Trapez verschwindet, muß (121) erfüllt sein, d. h. es muß mit (125) und (126) sein

$$b_2 + b_4 L_1 = - \frac{L_2 (L_1 - L_2) K_4 + K_5}{Y_s} = 0. \quad (127)$$

Man erhält daraus, da $K_5 \neq 0$ ist:

$$K_4 = \frac{K_5}{L_2 (L_1 - L_2)}. \quad (128)$$

Der Astigmatismus kann also nicht gleichzeitig mit dem Trapezfehler zum Verschwinden gebracht werden. Für die Astigmatismuskoeffizienten b_2 und b_3 des zweiten Ablenkplattenpaares ergibt sich daraus:

$$\left. \begin{aligned} b_2 &= \frac{(2L_2 - L_1) K_5}{(L_1 - L_2) Y_s}, \\ b_3 &= \frac{L_1 K_5}{(L_1 - L_2) Y_s}, \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

Die Bedingung (122) für gute Proportionalität der Ablenkung (Verschwinden des *Maßstabsfehlers*) kann durch besondere Ausbildung des Plattenfeldes erfüllt werden.

16. Zusammenfassung.

Gewöhnlich werden bei Kathodenstrahlröhren „doppelsymmetrische“ Ablenkkfelder verwendet, das sind Felder, die zwei zueinander senkrechte, durch die Röhrenachse gehende Symmetrieebenen aufweisen. Bei „einfachsymmetrischen“ Ablenkkfeldern, die hier behandelt werden, existiert nur eine solche Ebene, die entweder die Ablenkrichtung einschließt oder senkrecht zu ihr liegen kann. Für beide Fälle werden die Ablenkfehler (zweiter Ordnung), die um eine Ordnung größer sind als die bekannten Fehler doppelsymmetrischer Ablenkkfelder, berechnet und diskutiert. Es ergeben sich zwei Fehlerarten: die Verzeichnung und der Astigmatismus.

Die Verzeichnung äußert sich in einer trapezartigen Verzerrung eines rechtwinkligen Koordinatennetzes oder Fernsehrasters (Trapezfehler), dann in einer Krümmung der parallelen bzw. der nichtparallelen Trapezkanten, je nach der Lage der Symmetrieebene zur Ablenkrichtung und in einem ungleichmäßigen Abstand der Netzgeraden (Maßstabsfehler, Zeilen-drängung).

Der Astigmatismus ist isotrop oder anisotrop, je nach Lage der Symmetrieebene zur Ablenkrichtung, die Verzerrungsfigur entspricht derjenigen des Astigmatismus dritter Ordnung (Ellipse bzw. Kreis). Die Bildkrümmung artet in eine „Bildneigung“ aus.

Die Ablenkfehler zweiter Ordnung spielen eine entscheidende Rolle beim Problem der elektronenoptischen Trapezentzerrung bei Speicher-Bildfängerröhren und Aufsichts-Projektionsröhren sowie beim Problem der nichtsymmetriert angelegten Ablenkspannungen bei Hochvakuum-Kathodenstrahl-Oszillographen.

Beim Problem der elektronenoptischen Trapezentzerrung ergeben sich zwei grundsätzliche Lösungsmöglichkeiten:

1. Es wird das dem doppelsymmetrischen Zeilenablenkfeld in Strahlrichtung folgende einfachsymmetrische Bildablenkfeld zur Entzerrung herangezogen. Die Symmetrieebene des letzteren schließt die Ablenkrichtung ein (Fig. 10a).
2. Das dem doppelsymmetrischen Bildablenkfeld folgende einfachsymmetrische Zeilenablenkfeld wirkt trapezentzerrend. Seine Symmetrieebene liegt senkrecht zur Ablenkrichtung (Fig. 10b).

Im ersten Fall ist es beim elektrostatischen Ablenkfeld theoretisch möglich, sämtliche Fehler zweiter Ordnung zu vermeiden; die Bildneigung des anastigmatischen Ablenksystems fällt dann mit der Ebene des Schirmes zusammen.

Die im zweiten Fall entstehenden *gekrümmten* Zeilen lassen sich theoretisch vermeiden, nicht jedoch der anisotrope Astigmatismus. Er bewirkt, daß die Verzerrungsfiguren auf der oberen und unteren Hälfte des schrägen Schirmes sich voneinander unterscheiden.

Bei Kathodenstrahloszillographen mit unsymmetrisch an die Ablenkplatten angelegten Ablenkspannungen entstehen Trapez- und Maßstabsfehler (vgl. Fig. 15) sowie Astigmatismus. Es läßt sich entweder Astigmatismus oder Verzeichnung vermeiden, nicht jedoch beide.

Berlin, Telefunken-Fernsehlaboratorium, im Januar 1941.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.)

Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore.

Von Michael Schön.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. April 1942.)

Inhalt: Während die große Geschwindigkeit der „Verstimmung“ und der Diffusion der in das Leitfähigkeitsband angeregten Elektronen an den unteren Rand des Bandes sowie die Temperatur- und Energieabhängigkeit der strahlungslosen Übergänge von Möglich und Rompe durch die Plasmawechselwirkung und die Vielfachstöße gedeutet werden konnten, erklärt sich die große Geschwindigkeit der Auffüllung der Lücken des besetzten Bandes aus den Störtermen durch die große Zahl dieser Terme. Unter der experimentell begründeten Annahme eines auf etwa 10^9 Elementarzellen begrenzten Wirkungsbereiches des Modells läßt sich die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $S \rightarrow G$ abschätzen und eine Erklärung für die untere Grenzkonzentration der Aktivatoren angeben. Ein bei tiefen Temperaturen und kleineren Aktivatorkonzentrationen zu erwartendes neues Emissionsspektrum ist wahrscheinlich mit einer von Kröger beobachteten Emission identisch. Für die an Zweibandphosphoren beobachteten Erscheinungen läßt sich eine einfache Deutung finden, bei der wahrscheinlich zum Übergang $S \rightarrow G$ inverse Prozesse eine Rolle spielen.

1. In dem früher¹⁾ aufgestellten Modell für den Leuchtmechanismus von Kristallphosphoren, das in der speziellen Form zunächst für die Phosphore auf der Zink- und Zinkkadmiumsulfidbasis mit Cu, Zn oder überschüssigem Grundmaterial als Aktivatoren gilt, wurden auf Grund der vorliegenden experimentellen Befunde drei Prozesse gefordert, die theoretisch zunächst hypothetisch waren.

Wenn wir (s. Fig. 1) mit G das oberste besetzte Band, mit L das Leitfähigkeitsband bezeichnen, ferner mit S die im nicht angeregten Zustand mit einem Elektron besetzten Störterme, die dem Aktivator angehören, und mit A die im nicht angeregten Zustand unbesetzten Anlagerungsterme, die mit großer Wahrscheinlichkeit Fehlordinungen und Fehlbaustellen des Grundgitters zuzuordnen sind, so kann die Anregung durch die drei mit den Pfeilen 1, 2 und 3 bezeichneten Übergänge erfolgen. Der erste der drei geforderten Prozesse besteht nun darin, daß nach den Anregungen 1 oder 2 das Elektron im Leitfähigkeitsband in sehr kurzer Zeit (etwa 10^{-10} sec) seine energetische Lage im Band verändert, „verstimmt“ wird, schließlich

¹⁾ M. Schön, ZS. f. techn. Phys. **19**, 361, 1938; gleichlautend Phys. ZS. **39**, 940, 1938; N. Riehl u. M. Schön, ZS. f. Phys. **114**, 682, 1939; siehe auch N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Leuchtstoffe. Berlin, Springer, 1941.

in ebenfalls kurzer Zeit (etwa 10^{-9} sec) an den unteren Rand des Bandes diffundiert und sich so mit dem Gitter ins thermische Gleichgewicht setzt (Prozeß 4). Die „Verstimmung“ ist notwendig, da sonst das Elektron sofort unter Emission eines Lichtquants gleicher Frequenz an den Ausgangspunkt zurückkehren würde. Die geforderte Zeit für die Annahme des thermischen Gleichgewichts ist durch die Tatsache bestimmt, daß die einzelnen Phosphore stets das gleiche Emissionsspektrum besitzen. Aus Symmetriegründen ist zu erwarten, daß die im besetzten Band nach den

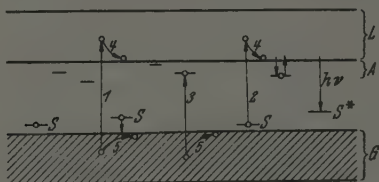


Fig. 1. Termschema eines Kristallphosphors.

Anregungen 1 oder 3 entstehenden Lücken in ähnlich kurzer Zeit an den oberen Rand des Bandes wandern (Prozeß 5). (Für den Leuchtmechanismus ist es indessen nicht notwendig, daß dieser Vorgang sich in kurzer Zeit abspielt.)

Als nächstes müssen nun nach den Anregungen 1 oder 3 die Lücken in G durch Elektronen aus S aufgefüllt werden ($S \rightarrow G$). Hierdurch wird der Phosphor erst eigentlich angeregt, da die Lichtemission mit dem Übergang von $L \rightarrow S^*$ verbunden ist. (Mit S^* seien die Störterme bezeichnet, die ihr Elektron abgegeben haben.) Dieser Prozeß — und das war die zweite Forderung — muß so schnell verlaufen, daß die Elektronen, die aus dem Leitfähigkeitsband in Anlagerungsterme übergegangen sind ($L \rightarrow A$), den an sich erlaubten Übergang in die nach den Prozessen 1 oder 3 entstandene Lücke in G versperrt finden. Hierdurch werden die Terme A scheinbar metastabil¹⁾, und die Elektronen sind gezwungen, den Weg nach unten über L und den leuchtenden Übergang von L nach S^* zu suchen, wodurch wegen der Energiedifferenz zwischen A und L die Phosphoreszenz zustande kommt. Die Wahrscheinlichkeit des Prozesses $S \rightarrow G$ muß größer sein als die Wahrscheinlichkeit der Übergänge zwischen L und G .

Die dritte Forderung schließlich bezog sich auf strahlungslose Übergänge, für die in der quantenmechanischen Theorie der festen Körper noch unbekannte Gesetzmäßigkeiten anzunehmen waren.

¹⁾ M. Schön, Naturwissensch. 27, 432, 1939.

Von Möglich und Rompe¹⁾ wurde für den ersten der geforderten Prozesse in der Plasmawechselwirkung der Elektronen im Leitfähigkeitsband ein Mechanismus gefunden, durch den sowohl die „Verstimmung“ der Elektronen als auch die Herstellung des thermischen Gleichgewichts der Elektronen mit dem Gitter in der erforderlichen kurzen Zeit gewährleistet werden. Da die Plasmawechselwirkung von der Konzentration der Elektronen abhängt, vollziehen sich die „Verstimmung“ und die Diffusion der Löcher an den oberen Rand des besetzten Bandes — die Löcher verhalten sich wie positive Elektronen und gehorchen den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Elektronen — langsamer als bei den Elektronen in L , da durch das Auffüllen durch die Elektronen aus S deren Konzentration klein ist.

Der dritte der geforderten Prozesse, die strahlungslose Wechselwirkung mit dem Gitter, konnte von Möglich und Rompe²⁾ durch die „Vielfachstöße“, Wechselwirkungen eines Elektrons mit mehreren Gitterschwingungen in einem Elementarakte, erklärt werden, wobei Temperatur- und Energieabhängigkeit der Vielfachstöße genau den experimentellen Befunden entsprechen.

Für den zweiten Prozeß hingegen konnte bisher keine befriedigende Erklärung gefunden werden³⁾. Wegen der kleinen Energiedifferenz ist die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs von einem Term S nach L sicher nicht sehr groß, da deren Wert *ceteris paribus*, d. h. vor allem bei gleichem f -Wert und gleichem statistischem Gewicht mit der Wellenlänge abnimmt⁴⁾. Ebenso ist auch die Wahrscheinlichkeit von Vielfachstößen für den Übergang von S nach G nicht ausreichend, da sie außerordentlich stark mit der Energiedifferenz abnimmt. Aber auch für Einfachstöße ist die Wahrscheinlichkeit klein, da diese nur für Energiedifferenzen eine Rolle spielen, die mit kT vergleichbar sind.

Nun sind aber — und dadurch findet auch dieser Prozeß eine zwanglose Deutung — nicht nur die Übergangsmöglichkeiten von einem einzigen Term S nach G zu betrachten, sondern die Übergänge von einer großen Zahl derartiger Terme, da ja eine Lücke in G durch ein Elektron von irgendeinem Term S aufgefüllt werden kann. Man muß also die oben besprochenen Übergangswahrscheinlichkeiten noch mit der Zahl der nicht angeregten

¹⁾ F. Möglich u. R. Rompe, Phys. ZS. **41**, 236, 1940. — ²⁾ F. Möglich u. R. Rompe, Phys. ZS. **41**, 236, 1940; sowie ZS. f. Phys. **115**, 707, 1940. — ³⁾ Siehe N. Riehl u. M. Schön, l. c.; N. Riehl, Physik und Lumineszenz der Leuchtstoffe, l. c., S. 107, Fußnote. — ⁴⁾ Siehe z. B. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; oder M. Knoll, F. Ollendorf u. R. Rompe, Gasentladungstabellen, S. 20. Berlin, Springer, 1935.

Störterme S multiplizieren und erhält dadurch ausreichend große Werte. Ob der Übergang strahlend oder strahlungslos ist, oder ob Übergänge beider Art beteiligt sind, läßt sich nicht entscheiden. Eine dem Übergang entsprechende Strahlung ist nicht beobachtet worden. Sie kann trotzdem vorhanden sein, aber durch Absorption im Gitter sich der Beobachtung entziehen.

2. Aus dieser Erklärung des Übergangs von S nach L lassen sich einige Folgerungen ziehen. Zunächst die, daß wegen der Proportionalität der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Zahl der Aktivatoratome ein kritischer Aktivatorgehalt vorhanden sein muß, unterhalb dessen die Übergangswahrscheinlichkeit so klein wird, daß die Lücke im Band nicht mehr aus den Störtermen aufgefüllt wird, sondern im Verlauf anderer Prozesse durch die Elektronen im Leitfähigkeitsband. Dann wird aber der Phosphor nicht mehr angeregt. Für die Sulfide hat die untere Grenzkonzentration einen Wert von etwa 10^{-6} Aktivatoratomen pro Elementarzelle des Grundgitters.

Es liegt nun nahe, diesen Wert zu benutzen, um die Größenordnung der Übergangswahrscheinlichkeit abzuschätzen. Dazu müssen wir aber die Zahl der Aktivatoratome kennen, aus denen eine in G entstehende Lücke aufgefüllt werden kann, d. h. wir müssen die Größe der Wirkungseinheit kennen, innerhalb deren der dem Modell entsprechende Reaktionsmechanismus abläuft. Über die obere Grenze dieser Einheit wurde bisher nichts gesagt, sondern stets von dem gesamten Kristall gesprochen, dem z. B. die Elektronen im Leitfähigkeitsband angehören und über das sie verschmiert sind. Man kann sich aber leicht überlegen, daß der Bereich nicht beliebig groß sein kann, schon deshalb nicht, weil die Geschwindigkeit, mit der ein Elektron sich über den Kristall ausbreitet, zwar sehr groß, aber doch endlich ist. Der Ausbreitung wirken Prozesse, wie der Übergang in die Anlagerungsterme, der leuchtende Übergang von $L \rightarrow S^*$, sowie die strahlungslosen Übergänge durch Vielfachstöße, dann aber auch die Fehler im Bau der realen Kristalle entgegen.

Experimentell läßt sich für die Wirkungseinheit ein Bereich angeben, dessen Lineardimensionen etwa 1000 Netzebenenabstände betragen. Dieser Wert ist z. B. mit den allerdings noch nicht eingehend genug untersuchten Abhängigkeiten von der Korngröße sowie mit der räumlichen Erregungstiefe bei Anregung im Grundgitter verträglich, und findet seine wesentliche Stütze in den neueren Untersuchungen von de Groot¹⁾ über das Leuchten von Sulfidphosphoren bei Röntgenstrahlanregung. Im Gegensatz zu der optischen

¹⁾ W. de Groot, *Physica* 8, 789, 1941.

Anregung ist die Abklinggeschwindigkeit des Montanleuchtens nicht mehr von der Intensität abhängig. Durch ein Röntgenquant wird ein räumlicher Bereich von $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$ unabhängig von der Zahl der absorbierten Quanten angeregt. Die Energie bleibt demnach in diesem Bereich konzentriert, so daß die von de Groot angegebene Größe die obere Grenze der Wirkungseinheit bilden muß. Die untere Grenze kann aber auch nicht wesentlich kleiner sein. Sie ist z. B. schon durch die Forderung gegeben, daß auch bei verhältnismäßig schwacher Anregung noch soviel angeregte Störterme S^* vorhanden sein müssen, daß die Leuchtreaktion noch bimolekularen Charakter behält¹⁾. Bei einem Phosphor, dessen Aktivatorgehalt in der Nähe der kritischen Konzentration von etwa 10^{-6} liegt, sind in der Wirkungseinheit der angegebenen Lineardimensionen bei Vollerregung etwa 1000, bei Lineardimensionen von 100 Netzebenenabständen bei Vollerregung nur ein angeregter Störterm vorhanden. Im letzten Fall könnte das Leuchten nicht mehr bimolekular verlaufen.

Nehmen wir also einen Wirkungsbereich von 1000 Netzebenenabständen in den linearen Dimensionen, und entsprechend mit 10^9 Elementarzellen an, so enthält er bei der kritischen Aktivatorkonzentration von 10^{-6} noch 10^3 Terme S , deren Elektronen die in G entstandene Lücke auffüllen können. Nehmen wir ferner als Wert für die Zeit, innerhalb deren bei Erhaltung der Leuchtfähigkeit dieser Prozeß ablaufen muß, 10^{-7} bis 10^{-8} sec , so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem einzigen Term S nach G der Wert 10^4 bis 10^5 . Bei normal aktivierten Sulfiden mit einem Aktivatorgehalt von etwa 10^{-4} verläuft dann der Prozeß $S \rightarrow G$ innerhalb von 10^{-6} bis 10^{-10} sec .

Eine zweite Folgerung, die sich aus dem Prozeß $S \rightarrow G$ ziehen läßt, ist die, daß bei Unterschreiten der Grenzkonzentration ein neuer leuchtender Übergang auftreten kann. Denn mit dem Prozeß $S \rightarrow G$ stehen zwei andere Prozesse in Konkurrenz, die strahlungslosen Übergänge infolge der Vielfachstöße, und der Prozeß $A \xrightarrow{(h\nu)} G$, der nach $L \rightarrow A$ erfolgen kann, solange $S \rightarrow G$ noch nicht stattgefunden hat. Das auf diesem Prozeß beruhende Leuchten muß folgenden Gesetzmäßigkeiten gehorchen:

- a) Es tritt nur bei geringen Aktivatorkonzentrationen auf.
- b) Wenn der Prozeß 5, die Diffusion der Lücke an den Rand des unteren Bandes bereits stattgefunden hat, muß sein Spektrum auf der langwelligen Seite der Kante der Grundgitterabsorption liegen.

¹⁾ Hierauf soll in einer weiteren Mitteilung demnächst noch genauer eingegangen werden.

c) Wenn die Lücke noch nicht an den Rand des unteren Bandes diffundiert ist, wird es sich auch in den Bereich der Grundgitterabsorption erstrecken können.

d) Im Fall b wird es in seiner spektralen Verteilung die energetische Lage der Anlagerungsterme A zum Ausdruck bringen, im Fall c wird es dagegen kontinuierlich sein.

e) Bei tiefer Temperatur wird es einmal dadurch begünstigt sein, daß die Konkurrenz der Vielfachstöße beseitigt wird, durch die das gleiche Elektron strahlungslos nach G zurückkehrt, dann aber unter Umständen, soweit nämlich der Übergang $S \rightarrow G$ auf Vielfachstößen beruht, dadurch, daß bei tiefer Temperatur $S \rightarrow G$ langsamer verläuft.

Ein Lumineszenzspektrum, das diesen Anforderungen genügt, wurde von Kröger ¹⁾ tatsächlich bei den Sulfiden beobachtet. Es tritt bei tiefen Temperaturen auf, schließt sich an die langwellige Kante der Grundgitterabsorption an und ist um so intensiver, je geringer die Lumineszenzfähigkeit des Phosphors ist. Das Spektrum ist bei -180°C noch ziemlich kontinuierlich, erstreckt sich über einen Bereich von 300 bis 400 Å und zeigt einige äquidistante Maxima, deren Abstand bei ZnS im Wurtzit- und im Sphaleritgitter 360 cm^{-1} , bei CdS 320 cm^{-1} beträgt und die von Kröger dem Einfluß der Gitterschwingungen zugeschrieben werden. Bei CdS und bei ZnCdS mit mehr als 50% CdS wurde im Bereich der Grundgitterabsorption eine weitere Emission beobachtet, die jedoch wegen der Reabsorption sehr schwach ist, und deren Hauptbande etwa 1000 cm^{-1} unterhalb der Absorptionskante liegt. Ob diese mit dem CdS zusammenhängende Emission genetisch mit der auf der langwelligen Seite der Absorptionskante zusammenhängt, läßt sich noch nicht entscheiden. Ebenso sind zur endgültigen Deutung dieser Lumineszenz, besonders zur Entscheidung zwischen den Fällen b und c, Messungen bei noch tieferen Temperaturen notwendig, aus denen sich ergeben muß, ob die Spektren kontinuierlich bleiben oder ob sie sich in schmale Banden auflösen.

3. Zum Schluß sei noch auf eine Frage eingegangen, die mit dem Prozeß $S \rightarrow G$ im Zusammenhang steht, nämlich auf die Leuchtvorgänge in Phosphoren mit mehreren Aktivatoren.

Experimentell liegen folgende Befunde vor:

Wenn man ein selbstaktiviertes Zinksulfid mit sehr geringem Cu-Zusatz im Bereich der Grundgitterabsorption anregt, tritt das blaue Leuchten des

¹⁾ F. A. Kröger, *Physica* **7**, 1, 1940.

ZnSZn mit geringer Nachleuchtdauer auf, während bei Anregung im langwelligen Ausläufer das grüne ZnSCu-Leuchten, und zwar mit großer Nachleuchtdauer beobachtet wird¹⁾. Wenn man die Phosphore ZnSZnCu und ZnSAgCu mit verschiedener Intensität anregt, wird bei kleinen Intensitäten die grüne ZnSCu-, bei großen Intensitäten die blaue ZnSZn- bzw. ZnSAg-Emission begünstigt²⁾. Entwirft man ein Hg-Spektrum auf einen ZnSAgCu-Phosphor, so erscheinen bei großer Intensität die von der Linie 4358 Å angeregte Stelle grün, die von den kurzwelligeren Linien angeregten Stellen blau. Mit abnehmender Intensität schlagen nacheinander die von den kurzwelligen Linien angeregten Stellen in grün um³⁾. Ferner ist es bekannt, daß bei ZnSZnCu das Spontanleuchten blau sein kann, während das Nachleuchten grün ist⁴⁾. Schließlich ist bei tiefer Temperatur die kurzwellige Emission begünstigt.

In die Sprache unseres Modells übersetzt, besagen diese Befunde — wenn man beachtet, daß die für das grüne Leuchten verantwortlichen Störterme höher liegen als die das blaue hervorrufenden —, daß je nach den experimentellen Bedingungen einmal bevorzugt die höheren, einmal die tieferen Störterme angeregt sind. Wenn man von der z. B. im Gisolf'schen Versuch möglichen direkten Anregung der grünen Terme durch die Linie 4358 Å (Anregungsart 2 der Fig. 1) und von der Temperaturabhängigkeit absieht, erkennt man, daß die tief liegenden Terme bei großer Anregungsintensität, bei kurzer Nachleuchtdauer und bei kurzwelliger Anregung bevorzugt sind. Nun bewirken aber große Anregungsintensität und kurzwellige Anregung — letztere wegen der Zunahme der Absorption mit abnehmender Wellenlänge und der damit verbundenen Abnahme der Eindringtiefe der Strahlung — eine große Konzentration der Elektronen im Leitfähigkeitsband und der angeregten Störstellen S^* und damit einen schnellen Verlauf des Spontanleuchtens und geringe Phosphoreszenz⁵⁾, so daß man als allgemeine Bedingung für das Auftreten der blauen Lumineszenz schnellen und der grünen langsamen Verlauf der Leuchtreaktion angeben kann, wobei die kritische Geschwindigkeit temperaturabhängig ist und mit abnehmender Temperatur kleiner wird.

¹⁾ A. Schleede, ZS. f. angew. Chem. **53**, 383, 1940. — ²⁾ J. H. Gisolf u. F. A. Kröger, Physica **6**, 1101, 1939. — ³⁾ Unveröffentlichte Versuche von J. H. Gisolf. (Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn de Groot.) — ⁴⁾ N. Riehl, Ann. d. Phys. (5) **29**, 638, 1937. Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, S. 26. Berlin, Springer, 1941. — ⁵⁾ W. de Groot, Physica **6**, 275, 1939; siehe auch N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, l. c., S. 111 ff.

Wir müssen nun annehmen, daß entweder wegen größerer Übergangswahrscheinlichkeit oder — sehr viel wahrscheinlicher — im Sinne der oben durchgeführten Betrachtungen über den Prozeß $S \rightarrow G$ wegen der großen Zahl der tief liegenden Störterme diese bevorzugt an der Auffüllung der Lücke im besetzten Band beteiligt sind. Unmittelbar nach der Anregung durch die Prozesse 1 und 3 der Fig. 1 werden daher vorwiegend die blauen Terme angeregt, während die höher liegenden grünen Terme ihr Elektron noch besitzen. Dieser Zustand ist aber instabil. Dem Gleichgewichtszustand entspricht, daß die hohen S -Terme das Elektron abgegeben haben und die tiefen besetzt sind.

Nimmt man nun an, daß der Gleichgewichtszustand sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit einstellt, dann ergeben sich zwanglos die beobachteten Erscheinungen der Zweibandenphosphore. Wenn der Leuchtvorgang schnell abläuft, ist das Gleichgewicht nicht erreicht und die kurzwelligen Banden werden emittiert. Läuft er dagegen langsam ab, so kann sich das Gleichgewicht einstellen, bevor der leuchtende Übergang stattfindet, so daß die langwelligen Banden auftreten.

Das Gleichgewicht selbst dürfte sich durch den zu dem Prozeß $S \rightarrow G$ inversen einstellen. Infolge der Wärmeschwingungen des Gitters kann dieser Prozeß in der gleichen Weise stattfinden wie der Prozeß $A \rightarrow L$ bei der Phosphoreszenz. Da seine Wahrscheinlichkeit exponentiell mit abnehmendem energetischen Abstand zwischen S^* und G zunimmt, wird er bevorzugt zwischen dem besetzten Band und den tiefsten angeregten S -Termen stattfinden. Wie bei dem Prozeß $S \rightarrow G$ enthält auch hier die Wahrscheinlichkeit als Faktor die Zahl der Störterme, und zwar der angeregten S^* . Außerdem tritt aber noch die Zahl der Elektronen des besetzten Bandes als Faktor auf — wobei selbstverständlich deren energetische Lage im Band zu berücksichtigen ist —, so daß das statistische Gewicht dieses Prozesses außerordentlich groß wird. Er kann daher auch bei verhältnismäßig großen Energiedifferenzen noch mit endlicher Wahrscheinlichkeit auftreten¹⁾.

Infolge dieses Prozesses entstehen nun, allerdings für sehr kurze Zeiten, Lücken im besetzten Band auf Kosten der am tiefsten gelegenen S^* -Terme, so daß die höher liegenden S -Terme auch nach der Anregung des Phosphors

¹⁾ Man kann leicht abschätzen, daß unter den oben angenommenen Werten für die Größe der Wirkungseinheit die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons des besetzten Bandes in die S^* -Terme unter dem Einfluß der Gitterschwingungen mit einem Faktor der Größenordnung 10^9 bis 10^{10} zu multiplizieren ist, was bei Zimmertemperatur sich so auswirkt, als ob die Energiedifferenz zwischen G und S^* um etwa 0,5 e-Volt erniedrigt wäre. Bei 300° C erreicht die scheinbare Abnahme der Energiedifferenz den Wert von etwa 1 e-Volt.

noch mit endlicher Wahrscheinlichkeit ihr Elektron abgeben können, bis schließlich der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Bei niedriger Temperatur nimmt wegen des Boltzmann-Faktors $e^{-W/kT}$ in der Übergangswahrscheinlichkeit die Zahl der betrachteten Übergänge und damit die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtszustandes exponentiell ab, so daß die kurzweilige Emission begünstigt wird.

Mit den Prozessen $S \rightarrow G$ und $G \rightarrow S^*$ haben somit die früher¹⁾ nur postulierten Eigenschaften des Übergangs von S nach G eine befriedigende Deutung gefunden. Der früheren Forderung, daß die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs mit abnehmendem Abstand zunehmen soll, wird dadurch genügt, daß entweder die Übergangswahrscheinlichkeit für die tief liegenden S -Terme größer ist als für die hoch liegenden, oder daß — sehr viel wahrscheinlicher — in den Fällen, in denen energetisch verschieden hoch liegende S -Terme im Leuchtvorgang eine Rolle spielen, die tief liegenden entsprechend häufiger sind. Die zweite Forderung nach der Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit mit abnehmender Temperatur wird durch die Temperaturabhängigkeit des inversen Prozesses $G \rightarrow S^*$ ersetzt.

Hingewiesen sei noch darauf, daß unter Umständen der inverse Prozeß bei den Vielfachstößen eine wichtige Rolle spielen kann, und zwar dann, wenn der bisher noch nicht bekannte temperaturunabhängige Koeffizient im Ausdruck für deren Wahrscheinlichkeit bei der Band-Band-Wechselwirkung besonders groß sein sollte. Denn durch diesen Prozeß kann auch im angeregten Phosphor zwischen dem besetzten Band und dem Leitfähigkeitsband strahlungslose Wechselwirkung möglich werden.

¹⁾ N. Riehl u. M. Schön, l. c.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin.)

Über den Einfluß der Wärmedehnung auf das Absorptionsspektrum von Isolatoren.

Von F. Möglich und R. Rompe, Berlin.

(Eingegangen am 18. April 1942.)

Es wird gezeigt, daß die durch Vielfachstöße hervorgerufene Verschiebung der Absorptionsgrenze fester Isolatoren nicht die einzige ist, sondern daß die Wärmeausdehnung des Gitters ebenfalls eine langwellige Verschiebung bewirkt. Eine an Hand des Kronigschen Modells der Elektronen im Festkörper gemachte Abschätzung zeigt, daß der Effekt proportional dem Ausdehnungskoeffizienten und der Temperatur ist.

In einer gemeinschaftlich mit N. Riehl verfaßten Arbeit konnten wir zeigen¹⁾, daß bei festen Isolatoren bei höheren Temperaturen Änderungen des Absorptions- und damit auch des Emissionsspektrums auftreten müssen. Beispielsweise wurde damit erklärt, daß klares Quarzglas, welches bekanntlich bei Zimmertemperatur bis etwa 1900 \AA gut durchlässig ist, bei 1200° im Sichtbaren ein beträchtliches Emissionsvermögen erhält. Wir konnten diesen Vorgang auf das Einsetzen einer Erscheinung zurückführen, die wir als Vielfachstöße bezeichnet und deren Diskussion wir in einer früheren Arbeit gegeben haben²⁾. Es handelt sich hierbei kurz rekapituliert um folgendes: Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Gitterschwingungen in einem Festkörper läßt sich nach dem Vorgang von Debye beschreiben durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Schallquanten. Normalerweise besteht diese Wechselwirkung aus Prozessen, bei denen jeweils ein Elektron ein Schallquant absorbiert oder erzeugt; und zwar ist das dann der Fall, wenn das Gitterfeld, in welchem sich die Elektronen bewegen, näherungsweise als harmonisch angesehen werden kann. Diese sogenannten „Einzelstöße“ sind von Bloch anlässlich seiner Untersuchungen zur Metalltheorie entwickelt worden³⁾ und ermöglichen es, die in dem Metall auftretende Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter, wie sie etwa zur Deutung des Zustandekommens der Jouleschen Wärme benötigt wird, ausreichend zu erklären. Wir konnten in unseren früheren Arbeiten zeigen, daß in Isolatoren die Einzelstöße nicht ausreichen, um alle

¹⁾ F. Möglich, N. Riehl u. R. Rompe, ZS. f. techn. Phys. 21, 128, 1940.

— ²⁾ F. Möglich u. R. Rompe, ZS. f. Phys. 115, 707, 1940. — ³⁾ E. Bloch, ebenda 52, 555, 1928.

experimentell beobachteten Erscheinungen zu erklären. Z. B. ist die an Leuchtstoffen festgestellte Temperatúrauslöschung¹⁾, bei welcher Elektronen in offensichtlich *einem* Elementarakt ihre gesamte Energie von 2 bis 4 Volt verlieren, nicht durch Einzelstöße zu erklären. Die Vielfachstöße ergeben sich bei uns in Analogie zu den Einzelstößen, wenn die Anharmonizität des Feldes, in dem die Elektronenbewegung erfolgt, berücksichtigt wird. Mit Hilfe dieser Erscheinung konnte eine ganze Reihe von, wie oben gesagt, bis dahin schwer verständlichen Vorgängen befriedigend gedeutet werden. U. a. gehörten dazu die von uns mit Riehl gemeinsam gegebene Erklärung für die plötzlich bei Temperaturerhöhung auftretende Verschiebung der langwelligen Grenze der Absorption bei Isolatoren. Es ergab sich dabei eine Verschiebung, die wesentlich stärker als proportional mit der Temperatur anwuchs, nachdem sie über einen sehr breiten Temperaturbereich praktisch gar nicht merklich war.

Die Beobachtung einer solchen Erscheinung ist naturgemäß daran geknüpft, daß eine einigermaßen gute Definition der langwelligen Grenze der Absorption gegeben werden kann. Dies ist besonders gut möglich z. B. bei Leuchtstoffen wie Zinksulfid und Cadmiumsulfid. So liegt bei Zimmertemperatur die langwellige Grenze der Absorption des Zinksulfids bei 3350 Å, bei Cadmiumsulfid bei etwa 5165 Å. Der Absorptionskoeffizient ändert sich hierbei im Bereich von einigen 100 Å um 2 bis 3 Größenordnungen. Auch bei diesen Leuchtstoffen wird eine Verschiebung der Absorptionsgrenze nach langen Wellen mit zunehmender Temperatur beobachtet.

Wie von Kröger²⁾ festgestellt worden ist, verschiebt sich bei CdS die Grenze der Absorption von 5200 Å bei 298° K nach 5000 Å bei 900 K. Die Verschiebung erfolgt näherungsweise proportional der Temperatur, und zwar um rund 1 Å pro Grad. Gisolf³⁾ hat an ZnS · Ag und ZnS · Cu folgende Werte erhalten:

	ZnS · Ag			ZnS · Cu	
T^0 (K).....	77°	290°	478°	77°	290°
Å	3255 Å	3350 Å	3500 Å	3370 Å	3460 Å
Å pro Grad.....	0,45 0,80			0,425	

¹⁾ Siehe hierzu N. Riehl, Physik der Leuchtstoffe. Berlin, 1940; F. Möglich u. R. Rompe, Naturwiss. 29, 105, 1941. — ²⁾ F. A. Kröger, Physica 7, 1, 1940. — ³⁾ Unveröffentlichte Messungen aus dem Jahre 1938 von Herrn Dr. J. H. Gisolf, Eindhoven, die uns freundlicherweise durch Herrn Dr. W. de Groot mitgeteilt worden sind. Wir möchten auch an dieser Stelle hierfür Herrn Dr. Gisolf und Herrn Dr. de Groot bestens danken.

Der Unterschied zwischen $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ und $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ kann nach Gisolf in der Korngröße liegen, vielleicht auch in der durch den Aktivator beeinflussten Beschaffenheit des langwelligen Ausläufers der Absorption. Man mißt nämlich die Stelle im Spektrum, wo die Schwärzung der photographischen Platte auf einen kleinen Wert zurückgeht. Diese ist ein wenig abhängig von der Intensität des Kontinuums, von der Kristalldicke und von dem Verlauf der Absorption jenseits der Grenze.

Die Beobachtungen von Gisolf zeigen, daß im Bereich der untersuchten Temperaturänderung, wobei sich die Temperatur im Verhältnis von rund 1:6 ändert, die Verschiebung pro Grad mit der Temperatur wächst. Andererseits ist die Abweichung von der Temperaturproportionalität offenbar für Änderungen der Temperatur von 20 bis 50% nicht erheblich, im Gegensatz zu der von uns früher besprochenen Erscheinung am Quarzglas. Wir wollen deshalb im folgenden bei einem Verhalten der Absorptionsgrenze nach Art des ZnS und CdS von einer „temperaturproportionalen Verschiebung“ sprechen, sind uns jedoch bewußt, daß diese Bezeichnung nur eine näherungsweise gültige Beschreibung der Phänomene darstellt. Man sieht ohne weiteres, daß diese Befunde nicht im Einklang stehen mit der von uns und Riehl für den entsprechenden Vorgang an Quarzglas vorgeschlagenen Deutung, denn das Einsetzen der Vielfachstöße läßt sich an Leuchtstoffen außerordentlich gut an dem Auftreten der thermischen Auslöschung der Lumineszenz beobachten. Wenn daher die von uns vorgeschlagene Deutung der langwelligen Verschiebung der Absorptionskante richtig wäre, so müßte der Temperaturbereich, in dem diese merklich wird, mit dem der thermischen Auslöschung zusammenfallen. Dies ist aber keineswegs der Fall, denn die thermische Auslöschung setzt bei den genannten Leuchtstoffen etwa bei 500° K ein, während nach den Ergebnissen von Gisolf und Kröger die langwellige Verschiebung kontinuierlich von tiefen Temperaturen an beginnend über den gesamten Temperaturbereich mit nahezu gleichem Anstieg sich erstreckt. Wir sind deshalb, wie wir auch schon in einer früheren Veröffentlichung betont haben¹⁾, zur Überzeugung gelangt, daß der von Riehl und uns angegebene Mechanismus nicht der einzige ist, der eine Verschiebung der Absorptionsgrenze von Isolatoren nach langen Wellen hin bewirken kann.

Die Durchsicht des vorliegenden experimentellen Materials in dieser Richtung ergab, daß dieses Phänomen verhältnismäßig wenig quantitativ untersucht worden ist. Außer der genannten Arbeit von Kröger gibt es

¹⁾ F. Möglich u. R. Rompe, Naturwissensch. 29, 106, 1941.

noch die Arbeiten von Skaupy¹⁾ und Liebmann²⁾ an Corunden und anderen hochschmelzenden Substanzen bei höheren Temperaturen sowie einen Komplex von Arbeiten über die Änderung des Emissionsvermögens der sogenannten Selektivstrahler im Bereich oberhalb 1000° C³⁾. Ferner eine Arbeit von Weizel und Wolf⁴⁾ über die Abnahme der Durchlässigkeit für langwelliges UV an Gläsern bei Erhöhung der Temperatur. Auch aus diesen Untersuchungen geht im großen und ganzen hervor, daß eine Temperatur-proportionale Verschiebung der Absorptionskante bei einzelnen Substanzen bei höheren Temperaturen noch beobachtet wird, und daß dieser Effekt offensichtlich nicht nur auf Zinksulfid und Cadmiumsulfid beschränkt zu sein scheint, sondern eine ganz allgemein auftretende Erscheinung darstellt. Auffallend ist, daß die Verschiebung pro Grad bei allen Substanzen größenordnungsmäßig den gleichen Wert hat, etwa 1 Å pro Grad. Diese Übereinstimmung der Größe der Verschiebung ist ein sicheres Anzeichen dafür, daß der sie verursachende Prozeß mit den Vielfachstößen nicht in Zusammenhang gebracht werden kann, denn diese setzen bei den verschiedenen Substanzen bei sehr verschiedenen Temperaturen ein. Vielmehr scheint die temperatur-proportionale Verschiebung mit einem physikalischen Vorgang zusammenzuhängen, der sämtlichen Materialien eigentümlich ist und näherungsweise linear mit der Temperatur vor sich geht. Gegen die Vielfachstöße spricht ferner noch, daß der Effekt verhältnismäßig klein ist, wohl mindestens eine Größenordnung kleiner als die durch Vielfachstöße bewirkte Erscheinung. Wir müssen also, wie oben erwähnt, berücksichtigen, daß ein zweiter, von den Vielfachstößen vollkommen unabhängiger Mechanismus der Verschiebung der langwelligen Grenze vorhanden ist.

Der einzige Vorgang, der unserer Ansicht nach das langsame und gleichmäßige Vorrücken der langwelligen Absorptionskante zur Folge haben kann, ist die Wärmeausdehnung der festen Körper. Daß das Elektronenspektrum der Festkörper von der Gitterkonstanten abhängt, ist bekannt; da die Gitterkonstante durch die Anharmonizität des elastischen Spektrums von der Temperatur abhängig ist, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Breite der verbotenen Zonen zwischen dem letzten voll besetzten Band und dem ersten unbesetzten Band mit der Gitterkonstanten variiert. Daß dieses Gebiet mit wachsender Gitterkonstante schmaler wird, läßt sich

¹⁾ F. Skaupy u. G. Liebmann, Phys. ZS. 31, 373, 1930; F. Skaupy, ZS. f. Phys. 12, 177, 1922; Phys. ZS. 28, 842, 1927. — ²⁾ G. Liebmann, ZS. f. Phys. 63, 404, 1930. — ³⁾ Literatur siehe E. Lax u. M. Pirani, Temperaturstrahlung fester Körper. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XXI, S. 190, 1929. — ⁴⁾ W. Weizel u. H. W. Wolf, ZS. f. techn. Phys. 11, 358, 1930.

am einfachsten zeigen an einem linearen Gittermodell nach Kronig¹⁾. Natürlich beschränken wir uns auf sehr geringe Veränderungen der Gitterkonstanten, da sonst die Anwendbarkeit dieser Modellvorstellung in Frage gestellt würde. Denn man kann leicht einsehen, daß das Kronigsche Modell mit wachsender Gitterkonstante in den Fall des ungestörten idealen (Elektronen-) Gases übergeht, bei dem die verbotenen Zonen den Wert 0 haben. In Wirklichkeit jedoch werden bei wachsender Gitterkonstante die verbotenen Zonen nicht gegen 0 gehen, sondern im allgemeinen sogar wachsen, zum mindesten soweit die untersten verbotenen Zonen in Frage kommen; denn diese werden offensichtlich bei wachsender Gitterkonstante in die Differenzen der Termwerte der einzelnen Atome übergehen und diese können unter Umständen größere Werte besitzen als die verbotenen Zonen in der kondensierten Phase derselben Atome. Die scheinbare Unstimmigkeit liegt in der Natur des Kronigschen Modells, die eine Annäherung der Beschreibung des festen Körpers von der Seite der freien Elektronen her darstellt und bei welcher den spezifischen Besonderheiten der Elektronen im Festkörper dadurch Rechnung getragen wird, daß in Abständen der Gitterkonstanten Potentialwälle aufgerichtet werden, die bei unendlich großer Höhe und unendlich kleiner Breite eine endliche Durchlässigkeit besitzen. Bei Vergrößerung der Gitterkonstanten steht für jedes einzelne Elektron ein größerer Raum zur Verfügung, so daß es sich immer mehr dem Verhalten eines vollständig freien Elektrons nähern kann. Man erkennt daraus, daß eine für beliebige Dilatationen gültige Beschreibung des Vorganges von einer Darstellung ausgehen muß, die eine Annäherung des festen Zustandes vom einzelnen Atom her bedeutet. Eine Beschreibung mittels des Kronigschen Modells kann nur insoweit Gültigkeit haben, als durch die Dilatationen die energetischen Verhältnisse, insbesondere die Höhe und Breite des Potentialgebirges innerhalb des Festkörpers nicht affiziert werden. Wir sind der Ansicht, daß dies in den Fällen, in denen die lineare Wärmeausdehnung nur Bruchteile von 0/00 beträgt, auch wirklich nicht der Fall ist, und in diesem Bereich erscheint uns das Kronigsche Modell eine zwar rohe, aber immerhin brauchbare Annäherung an das Verhalten der Elektronen im festen Zustande.

Definieren wir nach Sommerfeld und Bethe²⁾ die Größe κ als

$$\kappa = 2\pi \sqrt{\frac{2mE}{h}}, \quad (1)$$

¹⁾ R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) 130, 499, 1931; vgl. auch A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV, 2, S. 379ff. — ²⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, l. c.

so werden die möglichen Werte der Elektronenenergie E durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{P}{k \cdot a} \cdot \sin \kappa a + \cos \kappa a = \cos k a. \quad (2)$$

Hier ist P eine positive Größe, durch welche die Durchlässigkeit der Potentialwände gemessen wird, k ist die Wellenzahl, a die Gitterkonstante. Dabei sind, wie oben gesagt, die Potentialwälle als unendlich hoch und ihre Breite als unendlich schmal angenommen, so daß die Höhe der Potentialwälle mit ihrer Breite multipliziert einen endlichen Wert ergibt.

Die oberen Ränder jedes der Energiebänder sind gegeben durch

$$\kappa_n = \frac{(n+1) \cdot \pi}{a}, \quad (3)$$

wobei der Index n für das tiefste Band den Wert 0 annimmt, für das nächsthöhere 1 usw. Für die unteren Ränder gilt:

$$a \cdot K_n = n \cdot \pi + 2 \arctg \frac{P}{K_n \cdot a}, \quad (4)$$

wo wiederum für das tiefste Band $n = 0$, für das nächsthöhere $n = 1$ usw. zu setzen ist. Die zu diesen Rändern gehörenden Energiewerte sind gemäß Gleichung (1) nicht durch κ_n bzw. K_n , sondern durch die Quadrate dieser Größen gegeben. Daher wird die Breite der verbotenen Zonen zwischen dem untersten und dem nächsthöheren Band durch

$$K_1^2 - \kappa_0^2 = K_1^2 - \frac{\pi^2}{a^2} \quad (5)$$

gemessen. Da in der Gleichung (4) die zur Bestimmung des Energiewertes des jeweils unteren Randes dient, die Größe K immer nur in der Verbindung $K \cdot a$ auftritt, muß K umgekehrt proportional zu a sein. Da ferner $K_1 > \kappa_0$ ist, so gilt

$$K_1 = \frac{\Theta}{a}$$

mit $\Theta > \pi$. Setzen wir jetzt

$$a = a_0 + \xi, \quad \xi \ll a_0,$$

so ergibt sich unmittelbar

$$K_1^2 - \kappa_0^2 = \left(\frac{\Theta^2 - \pi^2}{a^2} \right) = \frac{\Theta^2 - \pi^2}{a_0^2} - 2 \frac{\Theta^2 - \pi^2}{a_0^3} \cdot \xi, \quad (6)$$

wobei höhere als lineare Glieder in ξ vernachlässigt sind. Daher ist die Frequenz der Absorptionskante gegeben durch

$$\nu = \nu_0 (1 - 2 \xi/a_0)$$

und die Wellenlänge

$$\lambda = \lambda_0 (1 + 2 \xi/a_0).$$

Wir haben soeben stillschweigend angenommen, daß der Übergang zwischen dem unteren Rand des oberen Bandes und dem oberen Rand des unteren Bandes optisch möglich ist. Dies wird im wesentlichen davon abhängen, wie sich die reduzierten Ausbreitungsvektoren, die ja nicht mit den Größen K_n bzw. κ_n identisch sind, verhalten. Der hier behandelte Fall würde nur dann möglich sein, wenn die reduzierten Ausbreitungsvektoren gegenläufig sind, d. h. wenn am unteren Rand des oberen sowie am oberen Rand des unteren Bandes die reduzierten Ausbreitungsvektoren den gleichen Wert haben. Dies ist z. B. bei ZnS und CdS der Fall. Sind die reduzierten Ausbreitungsvektoren gleichläufig, so wäre der optisch mögliche Übergang mit der kleinsten Energie der vom unteren Rande des oberen zum unteren Rande des unteren Bandes. Wir hätten dann also die Differenz $K_1^2 - K_0^2$ zu bilden. Hierfür verläuft die Überlegung genau analog, weil ja auch diese Differenz umgekehrt proportional zu a^2 ist und andere Eigenschaften für die Rechnung nicht benutzt werden.

Da die thermische Ausdehnung der Substanzen sich als näherungsweise proportional zur absoluten Temperatur erweist¹⁾, so erkennt man unmittelbar, daß die Größe ξ/a_0 gleich der absoluten Temperatur T multipliziert mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Substanz ist. Mit wachsender Temperatur wird also die Wellenlänge der Absorptionskonstante größer, und zwar wächst sie linear mit der Temperatur, und die Verschiebung pro Grad ist proportional dem Ausdehnungskoeffizienten.

Die quantitative Übereinstimmung ist allerdings nicht ganz befriedigend. Für eine Grenz-Wellenlänge λ_0 von 5000 Å (für $T = 0$) muß man einen Ausdehnungskoeffizienten von etwa 10^{-4} annehmen, um zu einem Vorrücken der Grenze um etwa 1 Å pro Grad zu gelangen, und dieser Wert ist um den Faktor 3 bis 5 größer als die an isolierenden Kristallen beobachteten. Es

¹⁾ Wie uns Herr Prof. F. Henning freundlicherweise mitteilte, nimmt der Wärmedehnungskoeffizient normalerweise (d. h. wenn keine kristallographischen Umlagerungen vorliegen), mit abnehmender Temperatur ab, und hat anscheinend beim absoluten Nullpunkt den Wert 0. Der Gang des Ausdehnungskoeffizienten entspricht also offenbar dem der von Gisolf gefundenen Verschiebung pro Grad!

ist jedoch eine bessere quantitative Übereinstimmung in Anbetracht der allgemeinen Unzulänglichkeit des Kronigschen Modells auch gar nicht zu erwarten. Außerdem müßte noch die Überlegung für drei Dimensionen durchgeführt werden.

Bei der Besprechung des experimentellen Materials kann man sich gemäß dem geringen vorliegenden Material kurz fassen. Die schon erwähnten Messungen von Gisolf und Kröger¹⁾ waren der unmittelbare Anlaß zu diesen Überlegungen, während weitere Prüfungsmöglichkeiten nur noch in den Untersuchungen von Liebmann²⁾ gegeben sind. In dieser Arbeit sind eine Reihe hochschmelzender Substanzen untersucht worden, von denen für uns Corund und Berylliumoxyd in Frage kommen. Bei beiden Substanzen findet man im Gebiet von 1800 bis 1900° K ein Vorrücken der Emissionskante um etwa 1,5 Å pro Grad nach langen Wellen. Liebmann hat nicht in Absorption, sondern in Emission gearbeitet; jedoch dürfte dies entsprechend dem Kirchhoffschen Gesetz nicht von Belang sein. Extrapoliert man seine Messungen rückwärts auf Zimmertemperatur, so gelangt man beim Corund auf eine Grenzwellenlänge von 2800 Å, bei BeO auf 2400 Å bei Zimmertemperatur. Genaue Angaben über die Durchlässigkeit von Al₂O₃ und BeO bei Zimmertemperatur waren leider nicht zu erhalten, doch dürften die errechneten Werte einigermaßen zutreffen.

Die von Liebmann für Thoroxyd und Magnesiumoxyd erhaltenen Kurven unterscheiden sich von denen der eben genannten Stoffe dadurch, daß ein definierter Abfall der Emissionskurve für ein schmales Wellenlängengebiet nicht zu bemerken ist. Wir möchten diesen Befund so deuten, daß bei diesen Substanzen (gemessen im Gebiet 1500 bis 1900° K) bereits die Vielfachstöße eingesetzt haben. Nach unserer Auffassung muß sich eine von den Vielfachstößen beeinflusste Emission durch eine Emissionskurve darstellen, die nach langen Wellen hin in guter Näherung mit einer Dispersionskurve sehr großer Halbwertsbreite übereinstimmt; einer Halbwertsbreite, die zu einer mittleren Lebensdauer der Elektronenzustände von 10⁻¹⁵ sec und weniger gehört. Die von Liebmann für ThO₂ und MgO erhaltenen Emissionskurven dürften sich in dieser Weise deuten lassen.

Ob bei den von Weizel und Wolf gemessenen verminderten Durchlässigkeiten an Gläsern bei wachsender Temperatur die Vielfachstöße oder der Effekt der Wärmedehnung maßgebend ist, können wir leider nicht ganz eindeutig entscheiden. Es liegt dies vor allem daran, daß bei nicht kri-

¹⁾ F. A. Kröger, l. c.; J. H. Gisolf, a. S. 478, Fußnote ²⁾. — ²⁾ G. Liebmann, l. c.

stallinen Substanzen, wie dies Gläser ja sind, keine scharf definierte Absorptionskante existiert¹⁾: Der Effekt ist zwar kleiner als der von uns für Quarz bei 1200° aus den experimentellen Befunden errechnete. Andererseits zeigt er auch deutliche Abweichungen von der Linearität bezüglich der Temperaturabhängigkeit, was wiederum für Vielfachstöße sprechen würde. Wir neigen jedenfalls mehr dazu, diesen Effekt, wie wir das in unserer gemeinsam mit N. Riehl verfaßten Arbeit taten, auf die Vielfachstöße zurückzuführen.

Beim Quarzglas hingegen lassen sich die Verhältnisse besser übersehen. Wie besonders klar aus den kürzlich von Schraub²⁾ veröffentlichten Untersuchungen der Durchlässigkeit von Quarzglas im UV bei Zimmertemperatur hervorgeht, ist der Abfall der Absorption nach langen Wellen hin einigermaßen steil. Der — beim Bergkristall offenbar fast ganz fehlende — Ausläufer der Absorption ist trotz eines Maximums bei 2400 Å als relativ schwach anzusprechen. Ferner ist zu erwarten, daß wegen des abnorm kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases, der mindestens um eine Größenordnung unter der von Gläsern liegt, die lineare Verschiebung mit der Temperatur nur klein ist. Auf Aufnahmen von Hg-Höchstdrucklampen, bei welchen die Temperatur der Innenseite der Quarzwand $\sim 700^\circ\text{C}$ beträgt, kann man sehen, daß die Wellenlängen 2300 bis 2400 Å noch nennenswert durchgelassen werden³⁾. Sofern man annimmt, daß die Absorption der Wellenlängen < 2300 durch die heiße Quarzwand verursacht wird, würde das eine Verschiebung von etwa 0,7 Å/Grad ergeben (Grenze bei Zimmertemperatur 1800 Å). Falls, wie gewöhnlich angenommen wird, die Absorption < 2300 Å auf die stark verbreiterte Resonanzlinie 1848 Å des Hg zurückgeht, muß ein wesentlich kleinerer Betrag der Verschiebung angenommen werden, so daß 0,7 Å/Grad als obere Grenze anzusehen ist.

¹⁾ Der (der „Grundgitterabsorption“ entsprechenden) Absorptionskante eines Isolators vorgelagert findet sich immer ein Gebiet schwächerer Absorption, das auf Verunreinigungen oder auf Abweichungen vom stöchiometrisch korrekten Zustande oder auf „Oberflächenterme“, meistens aber auf alles drei zurückzuführen ist. Dieses Gebiet kann bezüglich der Absorption außerordentlich stark zunehmen, wenn die Abweichungen vom geordneten Zustande groß werden. Bei Gläsern sind beide Gebiete nicht mehr voneinander zu trennen. Auch bei Substanzen, deren Gitter leicht deformierbar sind, wie z. B. bei Erdalkalisulfiden, ist eine Trennung beider Absorptionsgebiete schwer durchzuführen. Untersuchungen hierüber gibt es nur in geringem Maße, obgleich unseres Erachtens die systematische Erforschung dieser Erscheinung ein gutes Hilfsmittel zur Beurteilung der Eigenschaften fester Isolatoren abgeben müßte, Siehe hierzu A. Smekal, Handb. d. Phys. XXIV, 2, S. 886. — ²⁾ A. Schraub. Phys. ZS. 34, 64, 1942. — ³⁾ Siehe z. B. W. Uyterhoeven, Elektrische Gasentladungslampen, S. 293. Berlin 1938.

Daher ist verständlich, warum gerade bei Quarzglas der durch die Vielfachstöße bedingte Vorgang so plötzlich in Erscheinung treten kann.

Wir können uns mit diesen kurzen Hinweisen um so eher begnügen, als Herr N. Riehl demnächst eine ausführliche Diskussion des zur Verfügung stehenden Materials durchführen wird. Wir wollen hier nochmals auf den Unterschied zwischen dem durch Wärmedehnung und dem durch Vielfachstöße hervorgerufenen Effekt hinweisen: Bei der Wärmedehnung bleibt die Form der Absorptionskurve im wesentlichen erhalten und rückt lediglich proportional der Temperatur um den Betrag von etwa 1 \AA pro Grad vor. Bei den Vielfachstößen geht die scharfe Absorptionskante in eine Dispersionskurve mit immer wachsender Halbwertsbreite über, wobei diese stärker als linear mit der Temperatur wächst.

Zur Theorie der Kathodenzerstäubung.

Von R. Seeliger.

(Eingegangen am 20. April 1942.)

Da auch die neueren experimentellen Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung bei ihrer Auswertung zu Rückschlüssen auf den elementaren Zerstäubungsvorgang zu Schwierigkeiten führen, wird versucht, zu einer Klärung der Sachlage beizutragen. Es handelt sich dabei insbesondere um Hinweise darauf, wie sich die von der Kathode einer Glimmentladung primär abgestäubten Atome zu einer Auffangfläche bewegen und um eine Diskussion der verschiedenen Versuchsanordnungen.

Von den zahlreichen Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung ist leider ein großer Teil nicht geeignet, auch nur mit einiger Sicherheit Aussagen über den eigentlich interessierenden Elementarvorgang zu ermöglichen, nämlich alle, bei denen es sich um die Zerstäubung einer Glimmentladungskathode handelt, sei es nun, daß man dabei den Gewichtsverlust der Kathode, oder daß man den Gewichtsgewinn von Auffangflächen gemessen hat. Bestenfalls wird man aus ihnen „Reihenfolgen“ von Metallen bzw. von Gasen hinsichtlich der Zerstäubungsintensität entnehmen können, aber im allgemeinen wird man der kritischen Einstellung von Güntherschulze darin nur zustimmen können, daß man mit wenigen Ausnahmen überhaupt nicht erkannt hat, was man eigentlich mißt. Abgesehen von einigen diesbezüglichen Hinweisen bei v. Hippel¹⁾ finden sich ernstliche Bemühungen um eine Klarstellung bei Penning und Moubis²⁾, bei Timoshenko³⁾ und insbesondere bei Güntherschulze und Mitarbeitern⁴⁾. Sie haben vor allem darauf hingewiesen, daß die Rückdiffusion der abgestäubten Metallatome zur Kathode eine quantitativ sehr große Rolle spielen kann, und haben demgemäß versucht, aus Zerstäubungsmessungen bei genügend kleinen Gasdrücken zu Angaben über die primäre Zerstäubung zu gelangen. Zu diesem Zweck haben zuerst Güntherschulze u. Meyer, dann Timoshenko mit direktem Ionenbeschuß in gutem Vakuum gearbeitet, Penning und Moubis eine Glimmentladung mit überlagertem transversalen Magnetfeld benutzt, und es hat Güntherschulze⁵⁾ zuletzt noch eine weitere Methode, die sogenannte Hohlraummethode, angegeben, die eben-

¹⁾ A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 81, 1043, 1926. — ²⁾ F. M. Penning u. J. H. Moubis, Proc. Amsterdam 43, 41, 1940. — ³⁾ G. Timoshenko, Journ. Appl. Phys. 12, 69, 1941. — ⁴⁾ A. Güntherschulze u. K. Meyer, ZS. f. Phys. 62, 607, 1930; 71, 279, 1931; A. Winter, Diss. Dresden 1940. — ⁵⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 118, 145, 1941.

falls die Rückdiffusion zu eliminieren erlauben soll. Ich möchte dazu im folgenden einige hierher gehörende Überlegungen mitteilen, die den Mechanismus der Wanderung der abgestäubten Atome durch das Gas betreffen.

1. Bei den Zerstäubungsmessungen an Glimmentladungskathoden kann man bekanntlich mit der Auffangfläche an die Kathode nur herankommen bis auf Entfernungen, die noch eine erhebliche Zahl von mittleren freien Metallatomweglängen umfassen. Es lag nahe, unter diesen Bedingungen den Übergang der Atome von der Kathode zur Auffangfläche aufzufassen als einen Diffusionsvorgang. Solange jedoch über die Austrittsgeschwindigkeit der Atome aus der Kathode nichts bekannt ist und insbesondere, wenn sie groß ist gegen den der Gastemperatur entsprechenden Äquivalenzwert, entsteht dabei eine Schwierigkeit insofern, als man es unter Umständen zu tun hat nicht mit einer isothermen Diffusion üblicher Art, sondern mit einem typischen Streuvorgang. Wie aber die bisher entwickelten Theorien¹⁾ solcher Streuvorgänge bereits zeigen, würde es wohl kaum möglich sein, sie mit quantitativ hinreichender Näherung auf die hier interessierende Fragestellung anzuwenden. Man hat deshalb bisher stets gerechnet mit den Ansätzen für isotherme Diffusion; dabei kommt man, wie zuerst gezeigt werden soll, zu merkwürdigen Widersprüchen, die sich nicht ohne weiteres auflösen lassen.

Für den einfachsten Fall zweier unendlich großer paralleler Platten im Abstand d (der sich durch eine Schutzringanordnung genügend genau verwirklichen läßt), von denen die Platte $x = 0$ die Kathode ist, liefert die Diffusionsgleichung für die Verteilung der Atomdichte n

$$n = \frac{j_a}{D} (d - x).$$

j_a ist dabei die Atomstromdichte in die Auffangeplatte $x = d$, und es ist an dieser als Randbedingung $n = 0$ angesetzt, d. h. angenommen, daß alle auftreffenden Atome haften bleiben. Mit $D = \lambda \bar{c}/3$ folgt daraus für die Atomdichte n_0 vor der Kathode

$$n_0 = j_a \cdot \frac{3d}{\lambda \bar{c}}.$$

Für die Rückdiffusion aus dem Gas zur Kathode kann man nun, wenn $d \gg \lambda$ ist, mit hier genügender Näherung ansetzen

$$j_r = \frac{n_0 \bar{c}}{4} = j_a \cdot \frac{3d}{4\lambda}$$

¹⁾ G. Wentzel, Ann. d. Phys. 69, 335, 1922; 70, 561, 1923; H. Bartels, ZS. f. Phys. 55, 507, 1929; H. Bartels u. H. Noack, ebenda 64, 465, 1930; F. Sauter, Ann. d. Phys. 2, 465, 1929.

und erhält dann in Verbindung mit $j_0 = j_a + j_r$, wo j_0 die primäre Abstäubung ist, die Beziehung

$$j_0 = j_a \left(1 + \frac{4d}{3\lambda} \right)$$

zwischen j_0 und dem der Messung allein zugänglichen j_a . Führt man noch die Weglänge λ_1 bei 1 Torr ein, so gibt nun also die Formel

$$j_0 = j_a \left(1 + \frac{3d \cdot p}{4\lambda_1} \right) \quad (1)$$

die pro Zeit- und Flächeneinheit aufgefangene Zahl j_a von Atomen bei konstanter Abstäubung j_0 in Abhängigkeit von d und p .

Ganz ebenso erhält man für den Fall konzentrischer Zylinder mit den Radien r_0 und R_0 , von denen der innere (r_0) als Kathode, der äußere (R_0) als Auffangeffläche bzw. Anode dient, die Formel

$$j_0 = j_a \left(1 + \frac{3r_0 \cdot p}{4\lambda_1} \ln \frac{R_0}{r_0} \right), \quad (2)$$

wo sich nun j_0 und j_a auf die Längeneinheit des Zylindersystems beziehen.

Wie schon erwähnt, genügt die benutzte Näherung für die Rückdiffusion¹⁾ für die vorliegenden Zwecke. Eine Korrektur könnte noch angebracht werden, wenn man annimmt, daß nicht alle auf die Auffangeffläche auftreffenden Atome an dieser haften bleiben, sondern der Bruchteil δ reflektiert wird. Dies gäbe z. B. an Stelle von Gleichung (1)

$$j_0 = j_a \left(1 + \frac{3d}{4\lambda} + \frac{1}{1-\delta} \right),$$

woraus jedoch ersichtlich ist, daß wegen $d \gg \lambda$ diese Korrektur merklich in Betracht käme erst für δ Werte, die schon nahe an 1 liegen, und deshalb zunächst unberücksichtigt bleiben kann.

Die Beziehungen (1) und (2) seien kurz als „Abstandsgesetze“ bezeichnet. Kennzeichnend für den Elementarvorgang der Zerstäubung ist nun aber vor allem die Zahl der Atome, die pro auftreffendes Ion primär aus der Kathode losgelöst werden. Es sei dafür in Analogie zu dem γ -Effekt (Elektronenauslösung) die Größe ζ eingeführt, die also unmittelbar mit j_0 zusammenhängt. Mißt man wie üblich die aufgefangenen Mengen J in g/Ah, so bestehen die Beziehungen

$$\zeta = J_a \left(1 + \frac{3d \cdot p}{4\lambda_1} \right) \cdot \frac{26,8}{A} \quad (3)$$

$$\zeta = J_a \left(1 + \frac{3r_0 \cdot p}{4\lambda_1} \ln \frac{R_0}{r_0} \right) \cdot \frac{26,8}{A} \quad (4)$$

(A = Atomgewicht des Metalls)

¹⁾ Vgl. dazu die Überlegungen von de Groot, Physica 8, 23, 1928, von denen hier und später in Nr. 4 insbesondere die Diskussion der Randbedingung $n = 0$ an einer Haftfläche von Interesse ist.

zwischen ζ und dem der Messung zugänglichen J_a , die als „Ausbeutegesetze“ bezeichnet seien. Da man nicht den in die Kathode einfließenden Ionenstrom allein, sondern nur den gesamten Entladungsstrom messen kann, ist an diesen Formeln noch eine Korrektur anzubringen, die in der Zufügung des Faktors $1/(1 + \gamma)$ auf der linken Seite besteht. Sie kann jedoch im folgenden, wo es sich zunächst nur um Größenordnungen handelt, unberücksichtigt bleiben¹⁾.

2. Das für eine Erprobung der Formeln (1) bis (4) zur Verfügung stehende, allerdings noch recht beschränkte Beobachtungsmaterial erlaubt immerhin schon einige Folgerungen zu ziehen. Die Gültigkeit der Abstandsgesetze kann man nachprüfen entweder durch eine Änderung der geometrischen Dimensionen bei konstantem Druck, oder durch eine Änderung des Druckes in derselben Apparatur; beide Wege sind bereits beschritten worden. Die brauchbaren Variationsbereiche sind dabei eingeschränkt dadurch, daß man natürlich innerhalb der Grenzen bleiben muß, in denen die Voraussetzungen für die Diffusionsrechnung überhaupt noch als erfüllt gelten können, d. h. also, in denen der Abstand der emittierenden von der auffangenden Fläche nicht zu wenige Weglängen umfaßt, und ferner bei zylindrischer Anordnung der Radius r_0 des inneren Zylinders nicht vergleichbar mit der Weglänge ist. Aus noch zu erwähnenden Gründen soll eine weitere Beschränkung vorgenommen werden auf nicht zu große, 1000 Volt nicht wesentlich übersteigende Kathodenfälle V_0 . Es stehen dann die folgenden Daten zur Verfügung:

Ag — H₂, $V_0 = 1000$ Volt, Plattenanordnung, d/λ zwischen etwa 60 und 340. Sehr gute Bestätigung der Gleichung (1)²⁾.

Pt — H₂, $V_0 = 800$ Volt, Plattenanordnung, d/λ zwischen etwa 75 und 200. Ebenfalls gute Bestätigung der Gleichung (1)³⁾.

Cu — H₂, $V_0 = 1100$ Volt, Zylinderanordnung, $R = 2$ cm, r zwischen 0,5 und 0,025 cm bei 0,8 Torr⁴⁾. Gute Bestätigung der Gleichung (2) für $r = 0,5$ bis etwa 0,07 cm. Dann treten zunehmend mit abnehmendem r_0 Abweichungen auf in dem Sinne, daß die berechneten Werte größer sind als die gemessenen (für das kleinste $r = 0,025$ etwa im Verhältnis 1,4 : 1); zu bedenken ist dabei, daß die thermischen Verhältnisse hier ungünstiger

¹⁾ Auf eine kritische Diskussion der bereits recht umfangreichen Literatur über γ wird Herr Funk a. a. O. eingehen. — ²⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 33, 575, 1926. — ³⁾ A. Winter, Diss. Dresden 1940. — ⁴⁾ A. Güntherschulze, l. c. Diese Versuche wurden allerdings von Güntherschulze mit anderen Zielen ausgeführt und erst hier zwecks einer Prüfung des Abstandsgesetzes ausgewertet.

sind und daß die kleinsten r_0 -Werte bereits in die Größenordnung von λ kommen.

Ohne den Tatsachen Zwang anzutun, kann man also insgesamt wohl als gesichert ansehen, daß in diesen Fällen die Abstandsgesetze in ziemlich weiten Bereichen als befriedigend bestätigt gelten können.

Wenn man an dieses Ergebnis keine andere Folgerung knüpft, als zunächst nur die, daß die abgestäubten Atome sich ebenso wie bei einer isothermen Diffusion ausbreiten, ist es überraschend, daß nun andererseits die Ausbeutegesetze sich unter denselben Bedingungen als nicht gültig erweisen. Vergleicht man nämlich die aus den gemessenen J_0 -Werten sich nach den Gleichungen (3) und (4) ergebenden ζ -Werte mit den ζ -Werten, die nach den eingangs erwähnten Methoden direkt gefunden wurden, so findet man eine größenordnungsmäßige Verschiedenheit, und zwar stets in dem Sinne, daß die berechneten Werte weit über den gemessenen liegen. Man kann dies auch so ausdrücken, daß in Wirklichkeit ein wesentlich größerer Teil der primär abgestäubten Atome die Auffangefläche erreicht, als bei isothermer Diffusion der Fall sein sollte. Man kann das aus den von Güntherschulze und Mitarbeitern mitgeteilten Daten leicht nachrechnen und kann es auch unmittelbar entnehmen z. B. aus der Fig. 1 in der Arbeit von Penning und Moubis. Es wird genügen, ein besonders eindringliches Beispiel im einzelnen zu betrachten. Für $\text{Ag}-\text{H}_2$ hat Güntherschulze, wie schon erwähnt, an einer Plattenanordnung eine vorzügliche Bestätigung des Abstandsgesetzes erhalten. Unmittelbar geeignet für die Prüfung des Ausbeutegesetzes ist eine Messung bei einem Kathodenfall von 550 Volt, einem Druck von 2,18 Torr und einem Plattenabstand von 0,470 cm. Sie ergab für J_a den Wert 0,885 g/Ah, woraus sich nach Gleichung (1) für J_0 der Wert 43 g/Ah errechnet; dabei ist für λ einfach der übliche Wert von H_2 selbst benutzt, was sicher ohne großen Fehler erlaubt ist. Andererseits haben Güntherschulze und Meyer ebenfalls für $\text{Ag}-\text{H}_2$ J_0 direkt gemessen bei einer Beschleunigungsspannung von 600 Volt. Das Ergebnis war $J_0 = 2,64$ g/Ah und ist also rund 16 mal kleiner als der oben angegebene berechnete Wert von 43 g/Ah.

3. Aus der Gültigkeit des Abstandsgesetzes hat man gefolgert, daß die mittlere Geschwindigkeit, mit der die abgestäubten Atome die Kathode verlassen, entweder den der Temperatur des Gases entsprechenden Äquivalenzwert nicht merklich übersteigt, oder daß sie sich an diesen bereits in einer Entfernung von der Kathode angeglichen haben muß, die klein ist gegen den Abstand der Kathode von der Auffangefläche. Man erkennt jetzt aber, daß diese Annahmen nicht genügen; sie würden zwar die experi-

mentelle Bestätigung der Abstandsgesetze verständlich machen, nicht jedoch die gleichzeitige quantitative Ungültigkeit der Ausbeutegesetze. Es ist das ein recht schwerwiegender innerer Widerspruch zwischen den bisherigen Ergebnissen, aber es scheint eine Möglichkeit zu seiner Behebung zu geben, die zugleich einen grundsätzlich neuen Gesichtspunkt für die Bewertung aller Zerstäubungsmessungen überhaupt liefern könnte. Man hat nämlich bisher ganz außer acht gelassen, daß der auf die Kathode auftreffende Gasteilchenstrom nicht nur aus Ionen, sondern auch aus Neutralteilchen besteht, die aus den Ionen ohne merklichen Impulsverlust durch Umladung gebildet werden. Es ist zumindest plausibel¹⁾, anzunehmen, daß auch diese Neutralteilchen eine zerstäubende Wirkung haben, und zwar mit nicht wesentlich anderer Ausbeute als die Ionen. Wenn dann auf die zerstäubende Fläche pro 1 Ah z_+ Ionen und z_- Neutralteilchen auffallen, ist an Stelle der Gleichungen (3) und (4), die man auch in der Form schreiben kann

$$\zeta = J_0 \cdot \frac{26,8}{A}$$

nun anzusetzen

$$\zeta = J_0 \left(1 + \frac{z_0}{z_+} \right) \cdot \frac{26,8}{A}. \quad (5)$$

Wenn also in der Glimmentladung z_0/z_+ von der Größenordnung 10 ist, würde damit die genannte Schwierigkeit behoben sein. Zugleich würde sich so auch verstehen lassen, warum die nach verschiedenen Methoden (Güntherschulze und Meyer, Timoshenko) erhaltenen ζ -Werte voneinander noch ziemlich stark abweichen, und ferner würde es sich nun auch als notwendig erweisen, die von Penning und Moubis in der Fig. 1 ihrer Arbeit dargestellte Abhängigkeit der Primärzerstäubung von $p \cdot d$ ganz wesentlich zu entzerren durch die Berücksichtigung einer Abhängigkeit des Verhältnisses z_0/z_+ von $p \cdot d$.

Daten für z_0/z_+ für die hier interessierenden relativ hohen Drucke und niedrigen Kathodenfälle stehen nun leider noch nicht zur Verfügung²⁾ und

¹⁾ Vgl. M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 227, 1929; K. Sommermeyer, Ann. d. Phys. **25**, 481, 1936. Bei den hier interessierenden Teilchenenergien darf man wohl sicher die Ausbeute für Ionen und für Neutralteilchen in derselben Größenordnung ansetzen, weil die kinetische Energie der Teilchen ihre potentielle Energie um ein Vielfaches überwiegt. A. Rostagni, ZS. f. Phys. **88**, 55, 1934, hat dementsprechend bezüglich der analogen Ausbeute der Elektronenauslösung (γ -Effekt) oberhalb von etwa 100 Volt für beide Teilchenarten dieselbe Größenordnung gefunden. — ²⁾ E. Rüchardt, Handb. d. Phys. XXII, 2 (Durchgang von Kanalstrahlen durch Materie).

auch die Ergebnisse der Messungen der Umladung und Ionisation an langsamen Teilchenstrahlen¹⁾ sind nicht ohne weiteres verwertbar, weil an der Kathode der Glimmentladung wahrscheinlich noch kein Gleichgewicht zwischen Ionen und Neutralteilchen besteht. Soweit man die Sachlage abschätzend übersehen kann, scheinen aber die geforderten z_0/z_+ -Werte nicht unplausibel zu sein, und allgemein dürfte es sich um eine durchaus diskutable Möglichkeit handeln, mancherlei Schwierigkeiten für die Deutung der Ergebnisse bisheriger Zerstäubungsmessungen zu beseitigen.

4. Es bleiben aber andere Schwierigkeiten zunächst noch bestehen, und zwar in erster Linie bezüglich einer Erklärung dafür, warum die von Güntherschulze angegebene und benutzte „Hohlraummethode“ für ζ (allerdings bisher nur an Cu—Ar erprobt) Werte liefert, die mit den von Penning und Moubis so gut übereinstimmen²⁾. Unverständlich ist nämlich bei genauerer Überlegung, daß diese Methode überhaupt einigermaßen richtig die Rückdiffusion zu eliminieren und also die Primärzerstäubung J_0 zu bestimmen erlaubt. Ihr Grundgedanke ist der folgende: Wenn die (innere) Wand eines praktisch allseitig geschlossenen gasgefüllten Hohlraums (Metall-)Atome emittiert, so stellt sich eine im ganzen Hohlraum konstante Atomdichte so ein, daß von jedem Flächenelement ebenso viele Atome ausgehen, wie zu ihm zurückkehren (vorausgesetzt ist dabei, daß alle Flächenelemente physikalisch derart gleichwertig sind, daß keine Materialwanderung³⁾ zwischen ihnen erfolgt, d. h. daß sich eine solche Wand überhaupt herstellen läßt). Wenn man nun in das Innere des Hohlraums eine Auffangefläche hineinbringt, die klein ist gegen die ganze Hohlraumwand, so wird dadurch nur eine „kleine“ Störung verursacht; es werden deshalb auch auf die Auffangefläche pro Flächeneinheit ebenso viele Atome auftreffen (und von ihr festgehalten werden), wie auf die Hohlraumwand pro Flächeneinheit, und man kann also die primäre Zerstäubung nun unmittelbar bestimmen aus der von der Auffangefläche aufgenommenen Atommenge.

Dieser zunächst sehr plausibel erscheinenden Überlegung kann man jedoch entgegenhalten, daß an einer Auffangefläche, wenn sie überhaupt quantitativ brauchbar sein soll, praktisch alle auftreffenden Atome haften

¹⁾ Z. B. F. Goldmann, Ann. d. Phys. 10, 473, 1931; H. Kallmann, W. Lasaref u. B. Rosen, ZS. f. Phys. 76, 213, 1932; Arbeiten von H. Wolf und Mitarbeitern über die Umladungs- und Ionisierungsquerschnitte in den Ann. d. Phys. — ²⁾ A. Güntherschulze, l. c., Ann. 5, S. 482. — ³⁾ Vgl. dazu die Feststellungen von W. Bartholomeyczuk an Hohlkathoden (R. Seeliger, Naturwissensch. 1942, im Druck).

bleiben müssen, daß sich deshalb in ihrer Umgebung ein Dichtegefälle ausbildet, und daß deshalb zwischen ihr und der emittierenden Hohlraumwand wiederum ein regulärer Diffusionsstrom fließt. Anschaulich kann man sich dies am besten vielleicht dadurch klarmachen, daß die durch eine „Auf-fange“fläche verursachte Störung eben durchaus nicht beliebig klein wird, wenn man die Auffangefläche beliebig klein macht, weil an ihr die Atom-dichte stets auf den Wert 0 herabgedrückt wird, und weil mit zunehmender Verkleinerung das Dichtegefälle vor ihr zunimmt. Dies gilt nach oben hin für alle Gasdrucke, nach unten hin aber natürlich nur solange, wie die Dimensionen der Auffangefläche nicht vergleichbar oder gar klein gegen die mittlere freie Atomweglänge sind, d. h. die üblichen Ansätze der Diffusions-theorie noch gelten. Dann allerdings käme man zu Verhältnissen, unter denen die Hohlraummethode zu dem erstrebten Ziel führen würde; die Analogie dazu wäre etwa die Sachlage in der kleinen Wandöffnung eines schwarzen Hohlraumstrahlers.

Für eine genauere Diskussion genügt die Betrachtung der speziellen von Güntherschulze benutzten Anordnung aus zwei konzentrischen Zylindern, von denen der äußere (R_0) emittiert, der innere (r_0) absorbiert. Man erhält dann¹⁾ zwischen der Zahl j_0 der Atome, die pro cm^2 von dem

¹⁾ Die Ableitung kann elementar am übersichtlichsten so geschehen: Aus dem Diffusionsansatz

$$2\pi r \cdot D \cdot \frac{dn}{dr} = 2\pi r_0 \cdot j_a$$

folgt mit der Randbedingung $n = 0$ für $r = r_0$

$$n = j_a \cdot \frac{r_0}{D} \ln \frac{r}{r_0}$$

und daraus für die Atomdichte n_{R_0} an der emittierenden R_0 -Fläche

$$n_{R_0} = j_a \cdot \frac{r_0}{D} \ln \frac{R_0}{r_0}.$$

Für den Rückdiffusionsstrom pro cm^2 ergibt sich hieraus mit $D = \lambda \bar{c}/3$

$$j_r = \frac{n_{R_0} \bar{c}}{4} = j_a \cdot \frac{3 r_0}{4 \lambda} \ln \frac{R_0}{r_0}.$$

Ferner ist

$$2\pi R_0 \cdot j_0 = 2\pi R_0 j_r + 2\pi r_0 j_a$$

und dies gibt, wenn man den eben erhaltenen Ausdruck für j_r einsetzt,

$$j_0 = j_a \frac{r_0}{R_0} \left(1 + \frac{3 R_0}{4 \lambda} \ln \frac{R_0}{r_0} \right).$$

R_0 -Zylinder emittiert werden, und der Zahl j_a der Atome, die pro cm^2 von dem r_0 -Zylinder aufgenommen werden, die Beziehung

$$j_0 = j_a \cdot \frac{r_0}{R_0} \left(1 + \frac{3 R_0}{4 \lambda} \ln \frac{R_0}{r_0} \right)$$

und ebenso für die Zahl j_r der Atome, die pro cm^2 aus dem Gasraum auf den R_0 -Zylinder zurückkehren, die Beziehung

$$j_r = j_a \cdot \frac{r_0}{R_0} \left(\frac{3 R_0}{4 \lambda} \ln \frac{R_0}{r_0} \right).$$

In der von Güntherschulze benutzten Anordnung war nun $R_0 = 1,25 \text{ cm}$, $r_0 = 0,1 \text{ cm}$ und die Gasdrucke lagen zwischen etwa 1 und 0,1 Torr¹⁾. Für Cu—Ar findet man aus der obigen Formel, wenn man für λ_1 (= Weglänge bei 1 Torr) den Wert $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ für Ar in Ar benutzt²⁾, was mit hinreichender Näherung erlaubt ist, $j_r/j_a = 99$ bei 1 Torr und $j_r/j_a = 9,9$ bei 0,1 Torr, während nach Güntherschulzes Annahme $j_r/j_a \cong 1$ sein sollte.

Gerade unter dieser Annahme hat nun aber Güntherschulze aus dem gemessenen j_a für j_0 bzw. ζ eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem von Penning und Moubis gefundenen Wert erhalten. Mag auch diese quantitative Übereinstimmung ein Zufall sein und mag es auch zweifelhaft sein, wieweit man bei einem Druck von 0,1 Torr noch quantitativ mit den obigen Ansätzen rechnen darf (weil hier r_0 bereits in der Größenordnung von λ liegt), so bleibt doch zumindest unverständlich, warum sich in dem benutzten Druckbereich von 1 bis 0,1 Torr offenbar keine große (etwa über eine Größenordnung reichende) Streuung = Druckabhängigkeit der Ergebnisse gezeigt hat. Eine Möglichkeit zur Beantwortung dieser Frage und allgemeiner zu einer Theorie der Hohlraummethode überhaupt kann man vielleicht in der Annahme sehen, daß das Gas mit den in ihm suspendierten Metallatomen durch Konvektionsströmungen dauernd „umgerührt“ wird, ähnlich wie dies aus der Theorie der elektrischen Gasreinigung (Elektrofilterung)³⁾ bekannt ist. Dann würde nämlich die räumliche Verteilung der Teilchendichte und der Teilchentransport nicht mehr nach den Gesetzen der Diffusion erfolgen, und es würde die Rückdiffusion zur emittierenden Kathode ebenso wie die Abscheidung am Auffangedraht in gleicher Weise nur von der Zahl der Wandstöße aus einer konvektiv durchgemischten

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Güntherschulze. — ²⁾ Zum Beispiel v. Engel u. Steenbeck, Gasentladungen I, S. 39. — ³⁾ Vgl. etwa den zusammenfassenden Bericht von R. Ladenburg in „Der Chemieingenieur“, Bd. I, 4, Kap. XIX, 1934.

Suspension abhängen. Vorläufig möge dies allerdings nur als eine Vermutung gewertet werden (gegen die sich auch mancherlei Bedenken geltend machen lassen¹⁾), und erst im Anschluß an die hier durchgeführten Überlegungen nun sinngemäß durchzuführende Versuche²⁾ werden zu einer befriedigenden Klärung führen können.

5. Wie in Nr. 3 gezeigt wurde, lassen sich die Erfüllung der Abstandsgesetze einerseits und die Nichterfüllung der Ausbeutegesetze andererseits als vereinbar miteinander verstehen, wenn man eine Mitwirkung von Neutralteilchen bei der Zerstäubung annimmt. Es läßt sich so zwar ein unangenehmer innerer Widerspruch zwischen experimentellen Ergebnissen vermeiden, aber es bleibt dabei die Folgerung aus der Erfüllung der Abstandsgesetze bestehen, daß die Metallatome entweder die Kathode nicht mit großen Anfangsgeschwindigkeiten verlassen, oder daß eine große Anfangsgeschwindigkeit schon innerhalb weniger freier Weglängen verlorengeht. Wie schon eine einfache stoßkinetische Überschlagsbetrachtung zeigt, dürfte die letztere Möglichkeit von vornherein abzulehnen sein, so daß man also zu der Annahme gezwungen zu sein scheint, daß hier tatsächlich die Metallatome bei der Kathodenzerstäubung nur mit Geschwindigkeiten abfliegen, die nicht wesentlich größer sind als die der Gastemperatur entsprechenden.

In diesem Zusammenhang sind von Interesse einige Ergebnisse von Winter, der sich mit den hier zur Diskussion stehenden Fragen eingehender beschäftigt hat. Untersucht wurden in einer Plattenanordnung die bereits in Nr. 2 erwähnte Zerstäubung von Pt in H_2 und die von Cu in Ar. Dabei hat sich ergeben, daß zwar für Pt- H_2 (bei Kathodenfällen unterhalb von etwa 1000 Volt) das Abstandsgesetz gilt, nicht hingegen für Cu-Ar. Ferner hat Wagner versucht, die Teilchenausbreitung zu vergleichen für den Fall einer thermischen Verdampfung und für den Fall der Kathodenzerstäubung, und hat für Pt- H_2 und Cu-Ar ebenfalls Verschiedenheiten festgestellt. Aus diesen Befunden wird man mit Winter zunächst folgern dürfen, daß es sich bei der Zerstäubung von Pt in H_2 und von Cu in Ar nicht um den gleichen Elementarvorgang handeln kann. Es ist deshalb bemerkenswert,

¹⁾ Insbesondere, ob die Durchmischung — die natürlich von der speziellen geometrischen Anordnung abhängt — bis dicht an alle Wände reicht und bei den tiefen Drucken, um die es sich hier handelt, an diesen nicht eine ruhende Haftschrift liegt, wie man sie z. B. aus der Theorie der Abkühlung heißer Körper kennt (vgl. z. B. den Bericht von J. Schmekel im Handb. d. Phys. u. Techn. Mechanik, Bd. V, S. 473 ff.). — ²⁾ Derartige Versuche sind bereits in Vorbereitung, aber es ist zur Zeit nicht zu sagen, wann sie abgeschlossen werden können.

daß sich aus — leider nur skizzenhaft mitgeteilten — Überlegungen von Lamar und Compton¹⁾ Hinweise entnehmen lassen, die in derselben Richtung liegen. Bekanntlich gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten zu einer Theorie der Zerstäubung²⁾, die sich durch die Schlagworte „Impulstheorie“ und „Verdampfungstheorie“ kennzeichnen lassen. Lamar und Compton sind nun zu der Vorstellung gekommen, daß die Zerstäubung durch leichte Ionen (z. B. H-Ionen) vorwiegend durch Impulsrückstoß, die durch schwere Ionen (z. B. Ar-Ionen) durch lokale Erhitzung mit nachfolgender Verdampfung erfolgt.

Wenn auch bis zu einer endgültigen und überzeugenden Klärung aller hier angeschnittenen Fragen natürlich noch viel zu tun bleibt, dürften insgesamt die vorgebrachten Überlegungen zumindest geeignet sein, präzisierte Anregungen für ein experimentelles Programm zu geben.

¹⁾ E. Lamar u. K. T. Compton, *Science* 80, 541, 1934. — ²⁾ Vgl. K. Sommermeyer, *Ann. d. Phys.* 25, 491, 1936. Seitdem haben sich meines Wissens mit der Theorie der Zerstäubung noch beschäftigt Ch. Starr, *Phys. Rev.* 56, 216, 1939; N. Morgulis, *Journ. exper. theor. Phys.* 9, 1484, 1939 und S. Ismailow, ebenda 9, 1494, 1939.

Die Diffusion von einer Punktquelle aus (Nachtrag zu der Arbeit „Einige Diffusionsprobleme“) ¹⁾.

Von W. Bothe in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1942.)

Es wird ein exakter Ausdruck abgeleitet für die Dichteverteilung in einem unendlich ausgedehnten streuenden und absorbierenden Mittel, welches eine Punktquelle enthält.

In der genannten Arbeit wurde unter anderem auch das stationäre kugelsymmetrische Diffusionsfeld in einem streuenden und absorbierenden Mittel nach einer strengen Methode behandelt. (Ziff. 4). Für die Teilchendichte $\varrho(r)$ im Abstand r vom Zentrum wurde der Ausdruck angegeben

$$\varrho(r) = \frac{\text{const.}}{r} e^{\pm r/l}. \quad (22)$$

Hierin hängt die „Diffusionslänge“ l mit den Weglängen für Streuung (λ_s), Absorption (λ_a) und Stoß überhaupt [$\lambda = \lambda_s \lambda_a / (\lambda_s + \lambda_a)$] zusammen durch die Beziehung

$$\frac{l}{2\lambda_s} \log \frac{l+\lambda}{l-\lambda} = 1. \quad (16)$$

Hierzu ist nun nachzutragen, daß das Ergebnis (22) unvollständig ist, es ist nicht mehr streng gültig für die unmittelbare Umgebung einer Punktquelle ($r \approx \lambda$). Dasselbe gilt daher auch für die daraus abgeleitete Strahlungsintensität $K(r, \vartheta)$ in einer Richtung ϑ gegen r [Gleichung (23)]. Im folgenden soll ein vollständiger und strenger Ausdruck für $\varrho(r)$ abgeleitet werden.

Die Integro-Differentialgleichung der Diffusion für den kugelsymmetrischen Fall ist in der genannten Arbeit unter Ziff. 4 schon angegeben worden. Ihre formale Lösung, die übrigens auch nach Analogie mit dem ebenen Fall [Gleichung (14) und (15)] unmittelbar hingeschrieben werden kann, lautet:

$$K(r, \vartheta) = \frac{v}{4\pi\lambda_s} \int_0^\infty \varrho(s) e^{-\frac{s}{\lambda}} dx + \varphi(r \sin \vartheta) e^{-\frac{r \cos \vartheta}{\lambda}} \equiv K_1 + K_0, \quad (27)$$

$$\varrho(r) = \frac{2\pi}{v} \int_{-1}^{+1} K(r, \vartheta) d \cos \vartheta. \quad (28)$$

¹⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. 118, 401, 1941.

Hierin ist v die Geschwindigkeit der Teilchen, ferner sind s und x die Entfernungen des Integrationspunktes von der Quelle bzw. dem Aufpunkt r , also

$$s^2 = r^2 + x^2 - 2rx \cos \vartheta. \quad (29)$$

Der erste Summand K_1 in (27) stellt die aus anderen Teilen des Mittels in die Richtung ϑ hineingestreuete Intensität dar. Es ist nämlich $v \cdot \varrho(s)/\lambda_s$ die Zahl der streuenden Stöße je Volumen- und Zeiteinheit in der Entfernung s vom Zentrum; die gestreuten Teilchen erleiden dann auf ihrem Wege bis zum Aufpunkt r eine Abnahme durch Streuung und Absorption um den Faktor $e^{-x/\lambda}$; der Faktor $1/4\pi$ ist geometrischer Natur. Der zweite Summand K_0 stellt die unmittelbar von der Quelle kommenden Strahlen dar. Für eine Quelle vom Radius $r_0 \ll \lambda$, r und der Ergiebigkeit Q kann man setzen

$$\left. \begin{aligned} \varphi(r \sin \vartheta) &= \frac{Q}{4\pi^2 r_0^2}, & \cos \vartheta &= 1 & \text{für } r \sin \vartheta < r_0, \\ \varphi(r \sin \vartheta) &= 0 & & & \text{für } r \sin \vartheta > r_0. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Für die unmittelbare Umgebung der Quelle darf der Anteil K_0 nicht vernachlässigt werden, wie es in der angeführten Arbeit geschehen ist. Die Quelle wirkt trotz beliebig kleiner Ausdehnung als „Rand“, von welchem rasch abklingende „Randeffekte“ ausgehen.

Die Dichte ϱ hat nun der Bedingung (28) zu genügen, d. h. nach Einsetzen von K aus (27) und (30)

$$\varrho(r) = \frac{1}{2\lambda_s} \int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta \int_0^\infty \varrho(s) e^{-\frac{x}{\lambda}} dx + \frac{Q}{4\pi v r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}} \equiv \varrho_1 + \varrho_0.$$

Wenn man nach (29) s statt $\cos \vartheta$ als Integrationsvariable einführt und

$$r \varrho(r) = f(r) \quad (31)$$

setzt, so entsteht schließlich die Integralgleichung mit symmetrischem Kern

$$f(r) = \frac{1}{2\lambda_s} \int_0^\infty ds f(s) \int_{|s-r|}^{s+r} \frac{dx}{x} e^{-\frac{x}{\lambda}} + \frac{Q}{4\pi v r} e^{-\frac{r}{\lambda}} \equiv f_1 + f_0. \quad (32)$$

Diese Gleichung läßt sich lösen, indem man $f(r)$, $f(s)$ und $f_0(r)$ als Fourier-Integrale darstellt:

$$f(r) = \int_0^\infty A(\alpha) \sin \alpha r \cdot d\alpha, \quad (33)$$

$$f_0(r) = \int_0^\infty A_0(\alpha) \sin \alpha r \cdot d\alpha. \quad (34)$$

Die Amplitudenfunktion $A_0(\alpha)$ läßt sich hinschreiben:

$$A_0(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f_0(r) \sin \alpha r \cdot dr = \frac{Q}{2\pi^2 v} \int_0^{\infty} \frac{dr}{r} e^{-\frac{r}{\lambda}} \sin \alpha r.$$

Nun ist

$$\int_0^{\infty} \frac{dr}{r} e^{-\frac{r}{\lambda}} \sin \alpha r = \int_0^{\alpha} d\alpha \int_0^{\infty} dr \cdot e^{-\frac{r}{\lambda}} \cos \alpha r = \int_0^{\alpha} \frac{\lambda d\alpha}{1 + \alpha^2 \lambda^2} = \text{arctg } \alpha \lambda, \quad (35)$$

also

$$A_0(\alpha) = \frac{Q}{2\pi^2 v} \text{arctg } \alpha \lambda. \quad (36)$$

Setzt man (33) und (34) in (32) ein und kehrt die Integrationsfolge um, so wird

$$\begin{aligned} A(\alpha) \sin \alpha r &= \frac{A(\alpha)}{2\lambda_s} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} e^{-\frac{x}{\lambda}} \int_{|x-r|}^{x+r} ds \cdot \sin \alpha s + A_0(\alpha) \sin \alpha r, \\ &= \frac{A(\alpha)}{\alpha \lambda_s} \sin \alpha r \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} e^{-\frac{x}{\lambda}} \sin \alpha x + A_0(\alpha) \sin \alpha r. \end{aligned}$$

Mit Benutzung von (35) und (36) erhält man daraus

$$A(\alpha) = \frac{Q}{2\pi^2 v} \frac{\text{arctg } \alpha \lambda}{1 - \frac{\text{arctg } \alpha \lambda}{\alpha \lambda_s}},$$

und nach (38) und (31)

$$\varrho(r) = \frac{Q}{2\pi^2 v r} \int_0^{\infty} \frac{\text{arctg } \alpha \lambda}{1 - \frac{\text{arctg } \alpha \lambda}{\alpha \lambda_s}} \sin \alpha r \cdot d\alpha.$$

Dieser Ausdruck ist an sich unbestimmt, dagegen wird $\varrho_1 = \varrho - \varrho_0$ bestimmt, wenn man nach (34) und (36) einsetzt

$$\varrho_0(r) = \frac{f_0(r)}{r} = \frac{Q}{2\pi^2 v r} \int_0^{\infty} \text{arctg } \alpha \lambda \cdot \sin \alpha r \cdot d\alpha.$$

So wird

$$\varrho_1(r) = \frac{Q}{2\pi^2 v r} \int_0^{\infty} \frac{\text{arctg}^2 \alpha \lambda}{\alpha \lambda_s - \text{arctg } \alpha \lambda} \sin \alpha r \cdot d\alpha,$$

oder schließlich, wenn man $t = \alpha\lambda$ als neue Variable einführt und wie früher $\lambda/\lambda_s = \kappa$ setzt,

$$\begin{aligned} \varrho_1(r) &= \frac{Q}{2\pi^2 v \lambda_s r} \int_0^\infty \frac{\operatorname{arctg}^2 t}{t - \kappa \operatorname{arctg} t} \sin\left(\frac{r}{\lambda} t\right) dt; \\ \varrho_0(r) &= \frac{Q}{4\pi v r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}}; \quad \varrho(r) = \varrho_1(r) + \varrho_0(r). \end{aligned} \quad (37)$$

Dieser Ausdruck für die Teilchendichte hat strenge Gültigkeit auch für beliebig kleine Entfernungen von der Punktquelle.

Das in (37) auftretende Integral

$$F\left(\frac{r}{\lambda}\right) = \int_0^\infty \frac{\operatorname{arctg}^2 t}{t - \kappa \operatorname{arctg} t} \sin\left(\frac{r}{\lambda} t\right) dt$$

hat für $r = 0$ den von κ unabhängigen Wert

$$F(0) = \operatorname{arctg}^2 \infty \int_0^\infty \frac{dt}{t} \sin\left(\frac{r}{\lambda} t\right) = \frac{\pi^2}{8}.$$

Für $r = \infty$ und $\kappa = 1$ (fehlende Absorption) erhält man durch Reihenentwicklung des arctg

$$F(\infty) = 3 \int_0^\infty \frac{dt}{t} \sin\left(\frac{r}{\lambda} t\right) = \frac{3\pi}{2}.$$

Dagegen wird für $r = \infty$ und $\kappa < 1$ (Absorption!) $F = 0$, wie es sein muß. Durch einige graphische Integrationen wurde der in Fig. 1 dargestellte

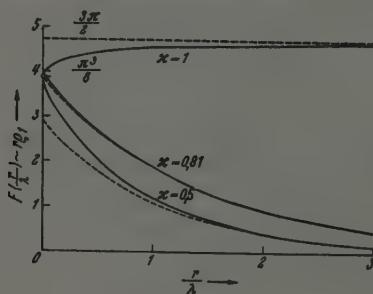


Fig. 1.

Verlauf von F für einige κ -Werte gefunden; $\kappa = 1$ bedeutet fehlende Absorption, $\kappa = 0,5$ gleichen Absorptions- und Streukoeffizienten. Der Verlauf

für große Entfernungen von der Quelle sollte nach (22) gegeben sein durch $\text{const} \cdot e^{-r/l}$. Die gestrichelten Kurven stellen die Rückwärtsextrapolation dieser Funktion mit dem Wert l aus (18) dar. Man erkennt, daß F sich in der Tat asymptotisch dieser Funktion annähert, was man dem Ausdruck für F nicht ohne weiteres ansieht. Die Annäherung ist schon bei wenigen Stoßweglängen gut. Selbst bei den kleinsten Abständen ist die Abweichung der Dichte von (22) nicht allzu groß, wenn man absieht von dem direkt von der Quelle kommenden Anteil ϱ_0 , der nicht wie ϱ_1 mit r^{-1} , sondern mit r^{-2} geht.

Durch Einsetzen von (37) in (27) erhält man die Strahlungsintensität K , die dann in der Nähe der Quelle entsprechende Abweichungen von dem früher angegebenen Ausdruck (28) zeigt.

Die Abweichungen bei kleinen Entfernungen von der Quelle bedeuten, daß hier nicht mehr die gewöhnliche Differentialgleichung der Diffusion mit konstantem Diffusionskoeffizienten gilt [a. a. O., Gl. (24)], sondern nur eine verallgemeinerte Diffusionsgleichung, die sich ebenso herleiten läßt wie in der früheren Arbeit die Gl. (7) für den ebenen Fall; sie sei der Vollständigkeit halber hingeschrieben (mit $r \varrho = f$):

$$\frac{d^2}{dr^2} (f \overline{\cos^2 \vartheta}) + \frac{3}{r} \frac{d}{dr} (f \overline{\cos^2 \vartheta}) - \frac{1}{r} \frac{df}{dr} - \frac{f}{\lambda \lambda_0} = 0. \quad (38)$$

Dies rührt von den „Randeffekten“ her, die von der Quelle ausgehen.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung. 28. April 1942.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens und Halske A.-G.)

Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop.

III. Mitteilung*):

Eignung und Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen.

Von Bodo v. Borries.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1942.)

Für eine Anzahl von Emulsionen wird die Energiedichte der Elektronenstrahlung, die zur Erzeugung der als Vergleichsbasis geeigneten Schwärzung $S = 0,5$ erforderlich ist, als Funktion der Strahlspannung mitgeteilt, so daß die empfindlichsten Schichten ausgewählt werden können. Ferner wird für die gleichen Platten das Auflösungsvermögen angegeben, so daß die für hohe Nachvergrößerung besonders geeigneten Platten ausgewählt werden können. Für kombinierte Ansprüche an Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen bildet die Bildpunktsarbeit, die als Funktion der Strahlspannung für die gleichen Emulsionen ermittelt wird, die maßgebende Beurteilungsgrundlage. Aus den Messungen von Schwärzungsarbeit und Körnigkeit werden die Energiebeträge errechnet, die für die Schwärzung eines Kornes in der entwickelten Schicht aufgewendet werden müssen. Im letzten Teil der Arbeit werden die unteren Grenzen der Objektbelastung durch Wärmeaufnahme und Ionisierung bestimmt, die für eine Aufnahme bei auf die Expositionszeit beschränkter Bestrahlung des Objektes gegeben sind. Es zeigt sich, daß selbst bei Beschränkung der Objektbelastung auf die Zeit der Aufnahme schon das Temperaturgleichgewicht aus aufgenommener und abgestrahlter Leistung eintritt, da die Wärmekapazität des Objekts keine Rolle spielt. Die unvermeidbare Ionisierung hat für das Problem der übermikroskopischen Aufnahme lebender Substanz Bedeutung. Das Auflösungsvermögen, das bei dieser Fragestellung erreichbar erscheint, wird errechnet und erweist sich als weniger günstig als frühere von einer anderen Stelle angestellte Abschätzungen.

1. Ziel und Umfang der Untersuchung.

Die photographische Schicht, die zur Feststellung des elektronenmikroskopischen Bildes dienen soll, wird im Vakuum des Übermikroskops der Elektronenstrahlung ausgesetzt. Sie hat die Aufgabe, durch ihre Schwärzung die Verteilung der Elektronen nach Stromdichte und Geometrie möglichst getreu wiederzugeben. Ihre Eignung für diese Aufgabe ist nach den Gesichtspunkten der Empfindlichkeit, des Auflösungsvermögens und

*) I. Mitteilung: Die Schwärzung photographischer Schichten durch Elektronenstrahlen. Phys. ZS. 43, 190, 260, 1942. — II. Mitteilung: Vergrößerungsfähigkeit, Körnigkeit und Auflösungsvermögen elektronengeschwätzter photographischer Platten. ZS. f. angew. Phot. IV, 42, 1942.

der Gradation zu beurteilen. Im praktischen Fall wird die Wahl der Platte davon abhängen, welchem Gesichtspunkt man das größte Gewicht zumißt.

Nachdem in zwei vorhergehenden Untersuchungen für eine größere Anzahl verschiedener Emulsionen die quantitativen Unterlagen sowohl über die Schwärzungskurven und damit die Empfindlichkeit [1] als auch über die Vergrößerungsfähigkeit und das Auflösungsvermögen [2] ermittelt worden sind, kann in der vorliegenden Arbeit eine Beurteilung der Eignung und der Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen gewonnen werden. Zunächst soll im folgenden erörtert werden, welche Platten für bestimmte einzelne Forderungen an Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen oder Gradation besonders geeignet sind. Weiter soll dann gezeigt werden, daß häufig kombinierte Ansprüche an Empfindlichkeit und Feinkörnigkeit gestellt werden, deren Erfüllung durch Auswahl der Platten nach minimaler Bildpunktsarbeit möglich ist. Schließlich soll untersucht werden, welche Grenzen für die Belastung des Objektes bezüglich Wärmeaufnahme und Ionisierung bei den Platten mit niedriger Bildpunktsarbeit zur Zeit gelten. Für diese beiden Belastungsfälle werden außerdem die günstigsten Strahlspannungen aufgesucht.

2. Auswahl der Platten nach bestimmten Einzelanforderungen.

a) *Empfindlichkeit.* Die Empfindlichkeit soll möglichst groß sein, d. h. es soll zur Erzeugung einer bestimmten Schwärzung S nur eine kleine Arbeitsdichte a [Ws/cm^2] erforderlich sein. Als Vergleichsschwärzung wählen wir $S = 0,5$, weil die in der Übermikroskopie meist verwendeten Platten-schwärzungen zwischen $S = 0,2$ und $S = 1$ liegen, wie sich bei der Durchmessung einer Anzahl guter übermikroskopischer Bilder herausgestellt hat. Als quantitatives Maß für die Empfindlichkeit verwenden wir demnach künftig die Größe

$$a_{0,5} = U \cdot q_{0,5} \left[\frac{\text{Ws}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (1)$$

Hierin bedeutet U die Strahlspannung in Volt und $q_{0,5}$ die zur Erzeugung der Schwärzung $S = 0,5$ notwendige Ladungsdichte der Elektronen in C/cm^2 . Die Größe $a_{0,5}$ kann aus den in einer früheren Arbeit [1] gemessenen Schwärzungskurven elektronenbestrahlter photographischer Platten entnommen werden und ist in Fig. 1 für einige Emulsionen als Funktion der Spannung dargestellt.

Man wird besonders empfindliche (d. h. kleines $a_{0,5}$ erfordernde) Platten verwenden, wenn es sich darum handelt, Bilder bei geringer Elektronenintensität oder kleiner Expositionszeit aufzunehmen. Da besonders empfind-

liche Platten, soweit heute bekannt, nicht sehr feinkörnig sind, erhält man in diesem Falle jedoch Negative, die keine sehr hohe lichtoptische Nachvergrößerung gestatten. Die Verwendung dieser Platten ist daher nur

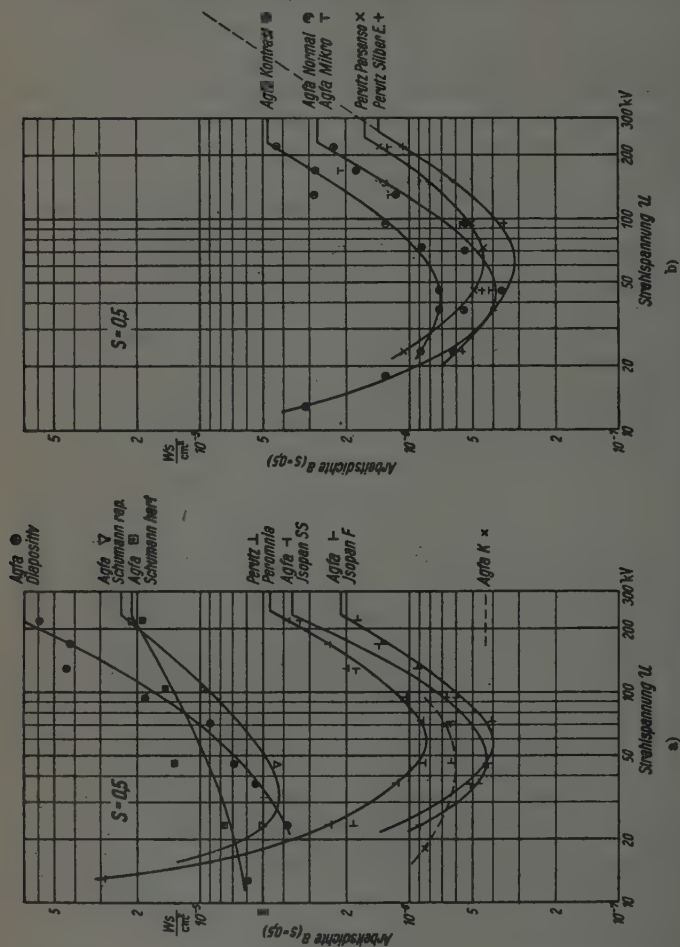


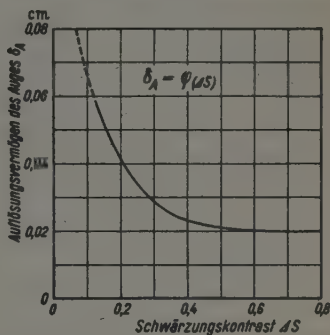
Fig. 1. Die zur Hervorrufung der Schwärzung $S = 0.5$ erforderliche Arbeitsdichte $a_{0.5}$ der Elektronenstrahlung als Funktion der Vollgeschwindigkeit. Entwicklung: 18° C, Schumann-Platte: Final-Röhren 4 min; alle anderen Platten: Medional 8 min.

möglich, wenn die darzustellenden Objekteinheiten bereits elektronenoptisch so hoch vergrößert sind, daß sie über dem Auflösungsvermögen dieser Emulsionen liegen.

b) *Auflösungsvermögen.* Die zur Festhaltung des Bildes verwendete Platte soll alle im Elektronenbild vorhandenen Feinheiten geometrisch getreu wiedergeben. Diese Forderung wird dann erfüllt, wenn die Auflösung δ_p [cm] der Platte kleiner ist als die Objektauflösung δ [cm], die bei der betreffenden elektronenmikroskopischen Aufnahme vom abbildenden optischen System geliefert wird, multipliziert mit dem elektronenoptischen Abbildungsmaßstab A . Als Auflösungsvermögen δ_p der photographischen Platte verstehen wir hierbei den kleinsten Abstand zweier Bildpunkte, die von der Platte eben noch getrennt wiedergegeben werden können. Diese Definition

Fig. 2. Auflösungsvermögen des Auges δ_A für die Trennung zweier Punkte, abhängig vom Kontrast ΔS .

Die Schwärzung der Punkte betrug beim Versuch $S_1 \approx 0,8$; die Schwärzung des Zwischenraumes war $S_2 = S_1 - \Delta S$. Das Auflösungsvermögen δ_A ist bezogen auf die deutliche Sehweite 250 mm.



entspricht der üblichen Definition des Auflösungsvermögens des Übermikroskops δ , welches wir durch den kleinsten Abstand definieren, den zwei eben noch getrennt wiedergegebene Massenpunkte im Objekt haben. Da die beiden Bildpunkte, die von der photographischen Platte festgehalten und auf der vergrößerten Kopie wiedergegeben werden, auf dieser vom Auge noch als getrennt wahrgenommen werden müssen, geht einerseits die Vergrößerungsfähigkeit der Platte und andererseits das Auflösungsvermögen des Auges mit seinen physiologischen Bedingungen ein. Das Auge vermag zwei Punkte, die einen großen Kontrast gegenüber der Umgebung und ihrem Zwischenraum aufweisen, noch bei kleinerem Abstand zu trennen, als wenn die beiden Punkte sich vom Untergrund nur mit geringem Kontrast abheben. Das Auflösungsvermögen δ_A des Auges ist also eine Funktion des Schwärzungskontrastes ΔS ; diese Funktion

$$\delta_A = \varphi(\Delta S)$$

ist in einer früheren Arbeit [2] für punktförmige Objekte ermittelt und wird hier in Fig. 2 wiedergegeben. Damit erweist sich auch das Auflösungsvermögen einer Platte als vom Kontrast abhängig. Legen wir einen be-

stimmten Elektronendichtekontrast im übermikroskopischen Endbild, d. h. einen bestimmten Ladungsdichtenunterschied zwischen dem Ort der abzubildenden Punkte einerseits und dem Zwischenraum bzw. der Umgebung andererseits zugrunde, so wird der auf der Platte vorhandene Schwärzungskontrast mit wachsender Steilheit der Platte ansteigen. Die Überlegungen zeigen, daß das Auflösungsvermögen einer photographischen Platte für kleinen Elektronenkontrast um so besser ist, je größer die Steilheit der Platte ist. Andererseits ist das Auflösungsvermögen um so höher, je feinkörniger die Platte ist, d. h. je stärker das Negativ nachvergrößert werden kann, ohne daß die Kornstruktur dem betrachtenden Auge die deutliche Erkennung der Objektstruktur unmöglich macht.

Für das Auflösungsvermögen δ_p der photographischen Platten ist folgende Beziehung abgeleitet und experimentell bestätigt worden [2]:

$$\delta_p = \frac{\delta_A}{V_g} = \frac{\varphi(\Delta S)}{V_g} = \frac{\varphi(\gamma \cdot \gamma_{pap} \cdot \log \frac{q_2}{q_1})}{V_g} [\text{cm}] \quad (2)$$

Hierin bedeutet δ_A das vom Kontrast ΔS auf der Vergrößerungskopie nach der in Fig. 2 dargestellten Funktion φ abhängige Auflösungsvermögen des Auges; V_g die von der Körnigkeit der Platte zugelassene Grenzvergrößerung; γ die Steilheit der Platte bei der Schwärzung $S = 0,5$ und γ_{pap} die Steilheit

Tabelle 1. Auflösungsvermögen δ_p bei photographischen Platten. Abhängig vom Elektronenkontrast q_2/q_1 . Die Steilheit des Vergrößerungspapiers ist mit $\gamma_{pap} = 3$ angenommen. Strahlspannung $U = 70$ kV.

Nr.	Emulsion	$\gamma (S=0,5)$	V_g	$\delta_p [\text{mm}]$		
				$\frac{q_2}{q_1} = 1,14$	$\frac{q_2}{q_1} = 1,31$	$\frac{q_2}{q_1} = 2,00$
1 a	Agfa Schum. hart a.	0,42	6,3 ₃	0,12 ₀	0,08 ₃	0,03 ₃
3	Agfa Diapositiv . . .	1,60	7,9 ₀	0,03 ₈	0,02 ₇	0,02 ₅
4	Agfa Kontrast	0,95	5,1 ₀	0,09 ₄	0,05 ₁	0,03 ₃
5	Agfa Normal	0,75	4,2 ₄	0,13 ₄	0,07 ₅	0,04 ₇
6	Agfa Mikro	0,84	4,6 ₈	0,11 ₂	0,06 ₃	0,04 ₃
7	Perutz					
	Silber-Eosin	0,94	4,0 ₀	0,12 ₀	0,06 ₅	0,05 ₀
8	Perutz Persenso . . .	0,68	3,6 ₁	0,16 ₆	0,09 ₇	0,05 ₅
9	Perutz Peromnia . . .	0,62	3,6 ₃	0,17 ₆	0,10 ₅	0,05 ₈
10	Agfa Isopan SS	0,66	4,2 ₄	0,14 ₆	0,08 ₆	0,04 ₇
11	Agfa Isopan F	0,62	3,8 ₃	0,16 ₅	0,09 ₈	0,05 ₄
12	Agfa K	1,00	5,1 ₀	0,09 ₀	0,04 ₂	0,03 ₃
13	Agfa Spektral Blau-					
	hart	0,67	4,9 ₈	0,12 ₂	0,07 ₂	0,04 ₂
14	Agfa Spektral Blau					
	ultrahart	1,31	7,8 ₄	0,04 ₆	0,02 ₈	0,02 ₅
15	Agfa Sino	0,55	2,8 ₄	0,21 ₅	0,12 ₃	0,07 ₄
16	Agfa Isopan Portr. .	0,73	3,4 ₆	0,16 ₅	0,09 ₅	0,05 ₈

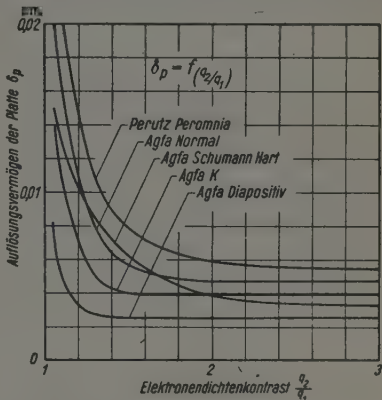
des verwendeten Vergrößerungspapiers sowie schließlich q_2/q_1 den Elektronendichtekontrast der aufzulösenden Bildfeinheiten.

Tabelle 1 [2] enthält die aus (2) folgenden Werte des Auflösungsvermögens für drei verschiedene Elektronenkontraste, die mit den ebenfalls eingetragenen, experimentell ermittelten Werten für γ [1] und V_g [2] berechnet sind. Fig. 3 stellt für 5 Emulsionen den nach (2) errechneten Verlauf

Fig. 3. Auflösungsvermögen photographischer Platten bei der Trennung von Punkten, abhängig vom Elektronenkontrast q_2/q_1 .

$$\delta_P = \frac{\delta_A}{V_g} = \frac{\varphi \left(\gamma \cdot \gamma_{pap} \cdot \log \frac{q_2}{q_1} \right)}{V_g}$$

δ_A = Auflösungsvermögen des Auges als Funktion des Schwärzungs-
kontrastes ΔS ,
 V_g = Grenzvergrößerung der Platte,
 γ = Steilheit der Platte bei $S = 0,5$,
 γ_{pap} = Steilheit des Vergrößerungs-
papiers; $\gamma_{pap} = 3$.
Strahlspannung 70 kV.



von δ_P über q_2/q_1 dar. Tabelle 1 und Fig. 3 gelten für eine Strahlspannung von etwa 70 kV. Das Auflösungsvermögen ist von der Strahlspannung nur wenig abhängig; einerseits wächst nämlich die Steilheit γ mit wachsender Elektronenspannung zunächst an, so daß dadurch ΔS größer und δ_P kleiner wird; andererseits wird aber dieser Verbesserung entgegengewirkt dadurch, daß V_g mit wachsender Strahlspannung schwach fällt.

Photographische Platten mit hohem Auflösungsvermögen vom Charakter der Agfa-Diapositiv-Platte oder der Agfa-Spektral-Blau-ultrahart-Platte (Tabelle 1) werden dann verwendet, wenn man Wert darauf legt, die gewonnenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen möglichst hoch nachvergrößern zu können. Ein Blick auf Fig. 1 zeigt jedoch, daß eine hochauflösende Platte eine größere Arbeitsdichte $a_{0,5}$ verlangt als die weniger hoch auflösenden empfindlichen Platten.

c) *Gradation*. Je nach der Beschaffenheit des Objektes kann man hart, normal oder weich arbeitende Platten verwenden; wenn es sich darum handelt, Schwärzungsunterschiede in einem großen Massendickenbereich der Objekte festzuhalten, wird man weich arbeitende Platten (panchromatische oder orthochromatische Emulsionen) verwenden. Für die

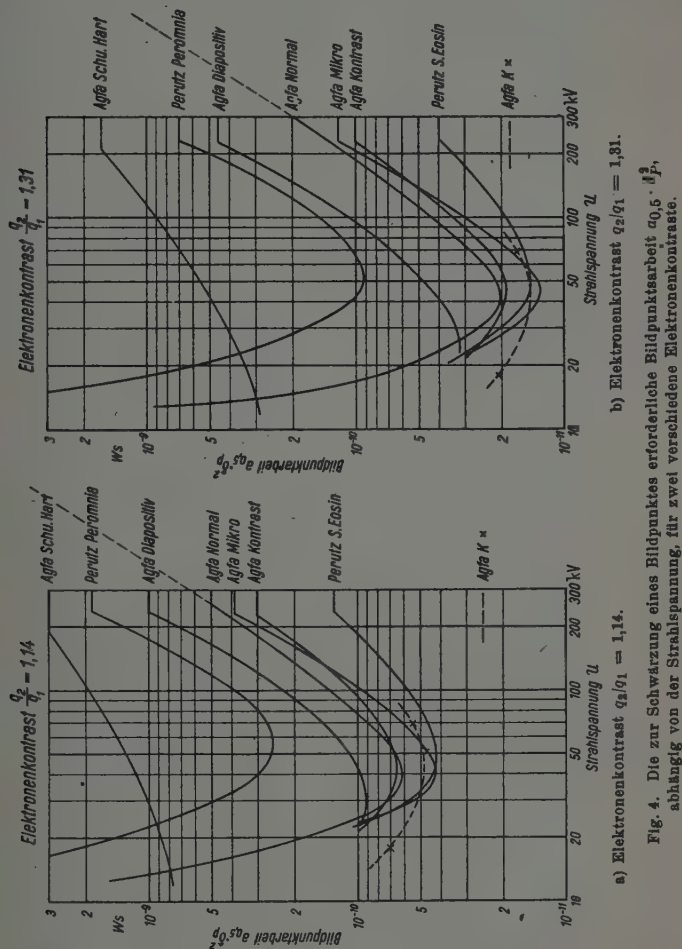
meisten Zwecke eignen sich Platten mit normaler Gradation, z. B. die Agfa-Normal-Platte. Ist die Aufgabe gestellt, in einem geringen Massendickenbereich noch sehr kleine Differenzen festzuhalten, wie das verhältnismäßig häufig bei der Aufnahme kontrastarmer Substanzen (z. B. organischer Makromoleküle) vorkommt, so ist es zu empfehlen, hart arbeitende Platten, z. B. die Agfa-Diapositiv-Platte oder die Agfa-K-Platte zu wählen. Selbstverständlich muß außerdem bei der Kopie oder der Vergrößerung des Negativs jeweils eine zur Wiedergabe der interessierenden Bildeinzelheiten geeignete Papiersorte verwendet werden.

Die Möglichkeiten, den Kontrast eines übermikroskopischen Bildes zur Verbesserung der Bildqualität durch Verwendung von Papieren verschiedener Gradation oder durch verschieden langes Exponieren der Platte zu verbessern, sind jedoch beschränkt. So wurde gezeigt, daß der Kontrastreichtum eines übermikroskopischen Bildes dicker Objektschichten von der Strahlspannung bestimmt wird [3, 4], und daß dieser Einfluß bei kleinerer Strahlspannung nicht durch längeres Exponieren oder härteres Kopieren der Platte ausgeglichen werden kann [4].

3. Auswahl der Platten nach geringster Bildpunktsarbeit.

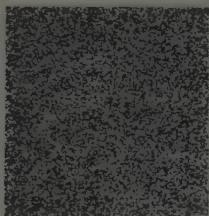
Die bisherigen Darlegungen haben gezeigt, daß zwischen der Forderung nach Empfindlichkeit und der Forderung nach Auflösungsvermögen nur ein Kompromiß geschlossen werden kann. Nun ändert sich aber beim Übermikroskop die Elektronendichte des Endbildes bei gleicher Güte der Strahlquelle und gleicher Objektbelastung sowie gleicher Objektivapertur umgekehrt mit dem Quadrat der elektronenoptischen Vergrößerung. Geht man beispielsweise von 20000facher Vergrößerung auf 40000fache Vergrößerung über, so sinkt unter sonst gleichen Verhältnissen die Helligkeit des Bildes auf den vierten Teil, womit die Expositionszeit vervierfacht werden muß, wenn die gleiche photographische Platte Verwendung finden soll. Die entscheidende Größe für die Beurteilung der Eignung einer photographischen Platte ist also die Bildpunktsarbeit, d. h. diejenige Energiemenge, die zur Schwärzung eines Bildelementes von der Größe δ_p aufgewendet werden muß. Die Bildpunktsarbeit $a_{0,5} \cdot \delta_p^2$ ist vom Elektronenkontrast abhängig. In Fig. 4 ist für einige der untersuchten Emulsionen die aus den Werten von Fig. 1 und Tabelle 1, sowie unter Berücksichtigung des schwachen Ganges von δ_p mit U berechnete Bildpunktsarbeit für die beiden Elektronenkontraste $q_2/q_1 = 1,14$ und $q_2/q_1 = 1,31$ als Funktion der Strahlspannung dargestellt.

Aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 4 können wir entnehmen, welche Arten von Platten vorzugsweise beim Übermikroskop verwendet werden sollten. Am niedrigsten liegen in den verschiedenen Spannungsbereichen

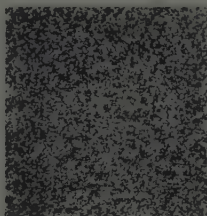


die Agfa-K-Platte, die Agfa-Mikro-Platte und die Perutz-Silber-Eosin-Platte. In Fig. 5a bis c sind in 72facher Vergrößerung Kornbilder der genannten Platten je für eine im optimalen Arbeitsbereich dieser Emulsionen liegende Strahlspannung wiedergegeben. Zum Vergleich zeigen die Fig. 5d und e

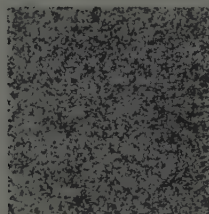
gleich hoch vergrößerte Kornbilder der Agfa-Diapositiv-Platte, die wir oben als für hohe Nachvergrößerungen geeignet fanden, und der Agfa-



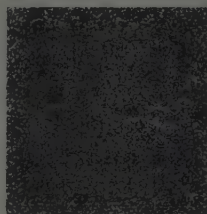
a) Agfa K.
18 kV; $K = 19$.



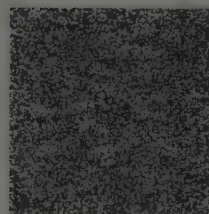
b) Agfa Mikro.
46 kV; $K = 22$.



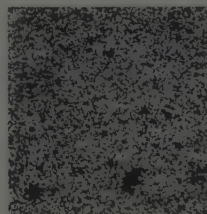
c) Perutz-Silber-Eosin.
220 kV; $K = 26$.



d) Agfa Diapositiv.
130 kV; $K = 13$.



e) Agfa Normal.
130 kV; $K = 24$.



f) Agfa Kontrast.
130 kV; $K = 19$.

K ist die aus dem Callierquotienten bestimmte Körnigkeit [8].

$$K = 100 \log \frac{S_{\text{parall.}}}{S_{\text{diffus}}} \text{ für } S_{\text{diffus}} = 0,5.$$

Fig. 5. 72fach vergrößerte Kornbilder elektronengeschwärmter Platten. $S \approx 0,5$.

Normal-Platte, die wegen ihres günstigen Preises und ihrer nur wenig hinter den optimalen Emulsionen zurückstehenden Eigenschaften für normale Ansprüche mit Vorteil verwendet wird. Schließlich bringt Fig. 5f

das Kornbild der Agfa-Kontrast-Platte, die nach Fig. 4 ebenfalls günstig zu sein scheint und gelegentlich für hochauflösende Elektronenmikroskope empfohlen wurde [5]. Tatsächlich ist sie jedoch für höhere lichtoptische Nachvergrößerungen nach Angabe des Herstellers nicht bestimmt und auch nur bedingt geeignet, da sie einzelne starke Anhäufungen von Silberkörnern aufweist. Als hinsichtlich geringster Bildpunktsarbeit günstigste Platten finden wir daher aus Fig. 4 für hohe Strahlspannungen Emulsionen vom Charakter der Perutz-Silber-Eosin-Platte, für mittlere Spannungen vom Charakter der Agfa-Mikro-Platte, und für niedrige Spannungen Emulsionen vom Charakter der Agfa-K-Platte.

Ein Vergleich der Bilder 4a und 4b zeigt ferner, daß bei kleinem Elektronenkontrast die Agfa-Diapositiv-Platte nur etwa um den Faktor 2,5 ungünstiger ist als die Agfa-Mikro-Platte, während sie bei größerem Elektronenkontrast etwa um den Faktor 3,3 weniger geeignet ist. Hierin prägt sich aus, daß gerade bei kleinem Elektronenkontrast die steile Gradation dieser Platte vorteilhaft ist.

In den Bildern 4a und 4b liegen die Schumann-Platten bei besonders hohen, d. h. ungünstigen Werten. Dies ist zum Teil dadurch hervorgerufen, daß bei den Versuchen [1, 2], auf die sich die hier wiedergegebenen Werte stützen, im Interesse einer guten Feinkörnigkeit der Platte die Entwicklung sehr schwach gewählt worden war. Bei Durchentwicklung der Schumann-Platten kann man um den Faktor 4 bis 5 kleinere Werte der Bildpunktsarbeit erzielen. Jedoch selbst dann bleibt die bindemittelfreie Platte bezüglich der Bildpunktsarbeit immer noch merklich ungünstiger als die handelsüblichen Schichten. Wir können daher nicht zustimmen, wenn geäußert wurde [6, 7]: „Die Einführung der *bindemittelfreien Photoschichten in die Technik der Übermikroskopie bedeutet daher eine Zunahme der Intensitätsreserve um etwa eineinhalb Größenordnungen.*“

4. Bestimmung der Kornschwärzungsarbeit.

Für die Beurteilung der photochemischen Eigenschaften der Emulsionen und der Eignung des gewählten Entwicklungsverfahrens ist es nützlich, die Energiebeträge der Elektronenstrahlung zu kennen, die aufgewendet werden müssen, um je ein entwickeltes Korn zu erhalten. Zur Berechnung dieser Größe benötigen wir die Korngröße und die zur Schwärzung 0,5 gehörende Zahl Z der Silberkörner je cm^2 der Schicht. Beide Größen lassen sich nach Eggert und Küster [8] aus der Körnigkeitszahl K berechnen. Für den Korndurchmesser d_K gilt

$$d_K = 6,8 \cdot 10^{-6} \cdot K_{Ph} \text{ [cm]}, \quad (8)$$

K_{Ph} ist dabei die im photoelektrischen Granulometer bestimmte Körnigkeit. Die in dem von uns verwendeten visuellen Granulometer ermittelte Körnigkeit K läßt sich in K_{Ph} umrechnen nach der Beziehung¹⁾

$$K_{Ph} = \frac{K - 6}{1,37}.$$

Aus d_K ergibt sich dann Z nach

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{2,38}{\pi d_K^2} \quad [\text{cm}^{-2}], \\ Z_{0,5} &= \frac{1,46}{d_K^2} \quad [\text{cm}^{-2}]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Kornschwätzungsarbeit a_K findet sich damit zu

$$a_K = \frac{a_{0,5}}{Z_{0,5}} \quad [\text{Ws}]. \quad (5)$$

In Tabelle 2 ist für die Emulsionen der Tabelle 1 mit den aus einer früheren Arbeit bekannten Werten von K jeweils für die Optimalspannungen, bei denen $a_{0,5}$ ein Minimum wird, a_K berechnet. Für die letzten fünf Emulsionen der Tabelle 1 ist $a_{0,5 \text{ min}}$ nicht genau bekannt; daher ist hier a_K entweder für 18 kV oder für 70 kV berechnet. Außerdem ist in Tabelle 2 die Zahl n_e der Primärelektronen eingetragen, die im Mittel zur Schwärzung eines Kornes erforderlich waren.

Tabelle 2. Kornschwätzungsarbeit a_K und Zahl n_e der für ein geschwätztes Korn aufgewendeten Primärelektronen.

Nr.	Emulsion	U_{opt}	K_{Ph}	d_K	Z	$a_{0,5}$	a_K	n_e
		kV	—	μ	cm^{-2}	Ws/cm^2	Ws	—
		—	—	—	10^3	$\cdot 10^{-6}$	$\cdot 10^{-15}$	—
1 b	A. Schum. hart b.	32	6,7	0,45	7,05	6,0	8,5	1,68
2 b	A. Schum. rap. b.	32	9,6	0,65	3,42	4,2	12,3	2,4
3	A. Diapositiv	20	5,0	0,34	12,6	3,0	2,4	0,75
4	A. Kontrast	42	10,2	0,69	3,05	0,70	2,3	0,34
5	A. Normal	45	13,1	0,89	1,84	0,38	2,1	0,29
6	A. Mikro	45	11,7	0,80	2,30	0,33	1,7	0,23
7	P. Silber-Eosin ..	62	14,2	0,96	1,57	0,31	2,0	0,20
8	P. Persenso	65	16,2	1,10	1,21	0,44	3,6	0,35
9	P. Peromnia	60	16,1	1,09	1,22	0,83	6,8	0,71
10	A. Isopan SS	47	13,1	0,89	1,85	0,43	2,3	0,31
11	A. Isopan F	55	14,8	1,00	1,45	0,40	2,7	0,32
	U							
12	A. K.	18	10,2	0,69	3,05	0,84	2,7	0,96
13	A. Sp. Bl. h.	70	11,0	0,75	2,60	0,46	1,8	0,16
14	A. Sp. Bl. uh.	18	3,7	0,25	23,1	4,37	1,9	0,66
15	A. Sino	70	21,2	1,44	0,75	0,61	8,1	0,73
16	A. Isopan Portr. .	70	19,0	1,29	0,88	0,48	5,5	0,49

¹⁾ Nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn Dr. Küster.

Wir entnehmen aus Tabelle 2, daß die Kornschwätzungsarbeit a_K bei etwa $2 \cdot 10^{-15}$ Ws liegt. Zu bemerken ist, daß die Schumann-Platten ungünstiger liegen, doch handelt es sich hierbei zum Teil um die Folgen einer Unterentwicklung, während alle anderen Platten unter sich gleich und annähernd durchentwickelt wurden [1, 2]; für vollständig durchentwickelte Schumann-Hart-Platten erhielten wir bei 70 kV eine Kornschwätzungsarbeit von etwa $7 \cdot 10^{-15}$ Ws, gegenüber $a_K = 15 \cdot 10^{-15}$ Ws bei der erwähnten Unterentwicklung. Nehmen wir an, daß bei der in Tabelle 2 zugrunde gelegten Optimalspannung von 32 kV die Durchentwicklung ebenso wie bei 70 kV die halbe Kornschwätzungsarbeit liefern würde, so erhalten wir für die Schumann-Platte einen Minimalwert von $a_K = 4 \cdot 10^{-15}$ Ws, also einen Wert, der immer noch ungünstiger ist als der der handelsüblichen Schichten. Wenn wir die Emulsionen 8, 9, 15 und 16 ausschließen, schwankt die Größe a_K bei den normal aufgebauten Schichten nur wie 1:1,6, während die Größe $a_{0,5}$ wie 1:9,7 schwankt.

5. Aufnahme eines übermikroskopischen Bildes mit der geringstmöglichen Objektbelastung.

Der Arbeitsbetrag, der für die Schwätzung eines Bildpunktes notwendig ist, ist maßgebend für die Mindestenergiemenge, mit der das Objekt zur übermikroskopischen Aufnahme belastet werden muß. Hierbei ist vorausgesetzt, daß das Objekt nur während der Zeit der übermikroskopischen Aufnahme von Elektronen getroffen wird, daß also die notwendige Scharfstellung nicht an dem eigentlich aufzunehmenden Objekt selbst, sondern vielmehr an einem Testobjekt durchgeführt wird. Einen praktischen Weg zur Lösung dieser Aufgabe hat mit seiner Abschattungsvorrichtung v. Ardenne [9] angegeben und bei mäßigen Auflösungen schon mit Erfolg benutzt [10].

a) *Energieaufnahme des Objekts während einer Aufnahme.* Die im Objekt verbleibende Strahlarbeitsdichte Δa_0 [Ws/cm²] ist nach einer früheren Berechnung [11] gegeben durch

$$\Delta a_0 = a_0 \cdot \left(\frac{\alpha_0}{\gamma} + \frac{\epsilon_0}{\gamma} \right) \gamma' \cdot x \left[\frac{\text{Ws}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (6)$$

Hierin ist a_0 die in das Objekt eintretende Strahlarbeitsdichte

$$a_0 = q_0 \cdot U \left[\frac{\text{Ws}}{\text{cm}^2} \right] \quad (7)$$

(q_0 = Strahlladungsdichte im Objekt [C/cm²]). Ferner bedeutet α_0 den wahren Absorptionskoeffizienten und ϵ_0 eine den Geschwindigkeitsverlust

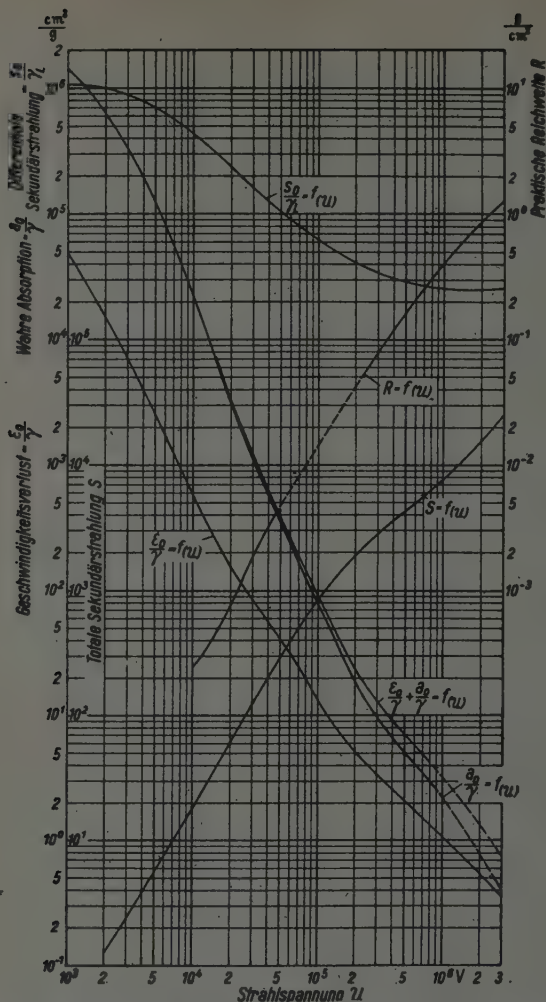


Fig. 6. Geschwindigkeitsverlust ϵ_0/γ , Absorption a_0/γ , Energieverlust $(a_0 + \epsilon_0)/\gamma$ und Sekundärelektronenerzeugung a_0/γ von Elektronen in Materie bei Parallelfall der Strahlung je Einheit der Weglänge; totale Sekundärstrahlung S (Gesamtzahl der Sekundärelektronen je Primärelektron). Praktische Reichweite R .

Literatur: Absorption, Umwegfaktor und totale Sekundärstrahlung: P. Lena. Quantitatives über Kathodenstrahlen. Heidelberg, Karl Winter 1925.

Geschwindigkeitsverlust: W. Bothe, Handb. d. Phys. 22, Berlin 1933, S. 33.

Differentiale Sekundärstrahlung: W. Gentner, H. Mayer-Leibnitz u. W. Bothe, Atlas typischer Nebelkammerbilder, S 37. Berlin, Springer, 1940.

Praktische Reichweite: Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) 104, 235, 1923.

Die Kurven sind aus Messungen gewonnen, die an Luft und Aluminium durchgeführt sind. Sie gelten für Parallelfall der Elektronen und sind aus den beim Normalfall gemessenen Werten mit einem Umwegfaktor $B = 1,8$ bis $1,6$ umgerechnet. — Da Absorption, Geschwindigkeitsverlust und Sekundärelektronenerzeugung in erster Annäherung Massenproportionalität aufweisen, können sie für kleine Atomgewichte ohne weiteres bei beliebiger Dichte benutzt werden. Bei großen Atomgewichten sind sie ebenfalls noch in erster Annäherung benutzbar, die für die hier vorliegenden Zwecke ausreicht.

kennzeichnende Größe. (Diese Werte sind gemessen hauptsächlich an Luft und Aluminium, und durch Division mit den zugehörigen spezifischen Gewichten γ reduziert.) γ' ist das spezifische Gewicht des Objektes in $[g/cm^3]$, x die Objektdicke $[cm]$. Die im Objekt notwendige Strahlarbeitsdichte a_0 ist bestimmt durch die zur Schwärzung der gewählten photographischen Platte notwendige Arbeitsdichte $a_{0,5}$ und den elektronenoptischen Abbildungsmaßstab A .

$$a_0 = a_{0,5} \cdot A^2. \quad (8)$$

Der elektronenoptische Abbildungsmaßstab A ist so hoch zu wählen, daß die photographische Platte mit ihrem Auflösungsvermögen δ_P die für das Objekt gewünschte Auflösung δ noch wiedergeben kann. Es gilt daher

$$A = \frac{\delta_P}{\delta}. \quad (9)$$

Durch Substitution von (8) und (9) in (6) ergibt sich

$$\Delta a_0 = \frac{\gamma' x}{\delta^2} \cdot \frac{a_0 + \epsilon_0}{\gamma} \cdot a_{0,5} \cdot \delta_P^2 = \frac{\gamma' x}{\delta^2} \cdot P \left[\frac{Ws}{cm^2} \right]. \quad (10)$$

Hierin bedeutet der Faktor $\gamma' x$ die Massendicke des Objektes, und der Wert δ bestimmt das für das Objekt gewünschte Auflösungsvermögen. Der Ausdruck $\frac{a_0 + \epsilon_0}{\gamma}$ berücksichtigt sowohl die Absorption als den Geschwindigkeitsverlust der Elektronen im Objekt und ist — abgesehen von einem geringen Einfluß des Atomgewichts der Objektsubstanz — nur eine Funktion der Voltgeschwindigkeit. Wie Fig. 6 zeigt, fällt $\frac{a_0 + \epsilon_0}{\gamma}$ mit steigender Strahlspannung steil ab. Die Bildpunktarbeit $a_{0,5} \cdot \delta_P^2$ ist eine Funktion der Spannung und des Elektronenkontrastes und für eine Reihe von Emulsionen bereits aus Fig. 4 bekannt. Damit können wir den für die Energieaufnahme des Objekts maßgebenden Objektbelastungsfaktor P [siehe Gl. (10)] als Funktion der Spannung und des Elektronenkontrastes darstellen.

Bei der Zeichnung der ausgezogenen Kurvenäste der Fig. 7 sind bis zur Strahlspannung 220 kV die im vorigen Abschnitt ermittelten, aus Fig. 4 hervorgehenden günstigsten Plattensorten zugrunde gelegt, indem eine untere Einhüllende zu der dortigen Kurvenschar angesetzt ist. Wir erkennen, daß der Faktor P und damit die für eine Aufnahme notwendige Wärmebelastung des Objekts bis zu Strahlspannungen von 220 kV zunächst steil und dann langsamer abfällt und bei größerem Elektronenkontrast beträchtlich niedriger ist als bei kleinem Elektronenkontrast. Hiernach ist es also in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung für eine geringe Wärmebelastung zweckmäßig, die Arbeitsspannung des Übermikroskops nicht zu niedrig zu wählen. Indessen muß man bedenken, daß unter Um-

ständen für ein gegebenes Objekt bei der Erhöhung der Strahlspannung sich der Elektronenkontrast verschlechtert, womit in Fig. 7 eine höhergelegene Kurve maßgebend wird. Dadurch wird sich die Wärmebelastung mit steigender Strahlspannung weniger vermindern, als die für konstanten Elektronenkontrast geltenden Kurven zeigen. Um die Bedeutung dieses Einflusses der Kontrastverschlechterung bei der Abbildung kleiner Gegenstände mit schnellen Elektronen abschätzen zu können, müßte man den Elektronenkontrast des übermikroskopischen Bildes in Abhängigkeit vom Massendickenkontrast des Objekts und von der Strahlspannung kennen. Qualitative Darstellungen dieser Abhängigkeit sind zwar bereits gegeben [9, 12], doch fehlen u. W. leider noch experimentell ermittelte, quantitative Werte dieser für die Übermikroskopie so wichtigen Abhängigkeit.

Oberhalb von etwa 250 kV beginnen die gestrichelten Kurven für die Energieaufnahme in Fig. 7 wieder anzusteigen. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Kurven in diesem Bereich nicht mehr mit der gleichen Sicherheit bekannt sind. Zunächst ist die in Fig. 1b gestrichelt eingetragene Kurve der Schwärzungsarbeit $a_{0.5}$ nur nach den Messungen von Ellis und Aston [18], die für Schichten normaler Dicke gelten, extrapoliert [1]; wir finden dabei ein Ansteigen mit der etwa 1,5ten Potenz der Strahlspannung. Da bei Schichtdicken, die gegen die praktische Reichweite klein sind, die photographische Wirkung dem Ionisierungsvermögen der Elektronen in einer bestimmten Schichtdicke proportional ist, erwarten wir, daß $a_{0.5}$ umgekehrt proportional mit der Zahl von Trägerpaaren steigt, die ein Elektronenstrahl bestimmter Energie in der fraglichen Schichtdicke erzeugt. Bezeichnet s_0 die von einem Elektron in 1 cm Luftweg bei Parallellfall erzeugte Zahl der Sekundärelektronen und γ_L das spez. Gewicht der Luft, so ist die Ionisierungswirkung einer bestimmten Elektronenenergie proportional $\frac{s_0}{\gamma_L \cdot U}$.

In Fig. 6 ist s_0/γ_L als Funktion von U aufgetragen. Oberhalb 100 kV ist s_0/γ_L etwa proportional $U^{-0.5}$, $\frac{s_0}{\gamma_L \cdot U}$ also proportional $U^{-1.5}$, so daß das aus den Messungen von Ellis und Aston folgende Ansteigen von $a_{0.5}$ mit der 1,5ten Potenz von U der Erwartung entspricht und für alle Emulsionen der von uns untersuchten Art und Schichtdicke zutreffen dürfte. Weiter ist bei der Extrapolation der gestrichelten Kurven in Fig. 7 angenommen, daß das Auflösungsvermögen der normalen photographischen Platten bei Steigerung der Strahlspannung über den letzten bei 220 kV gemessenen Wert hinaus weiter nur so schwach schlechter wird wie im untersuchten Bereich [2]. Auch diese Annahme dürfte gerechtfertigt sein für Emulsionen der von uns untersuchten Art und Schichtdicke.

Würde man die Emulsionen so dick machen, daß sie jeweils der praktischen Reichweite R [g/cm²] der Elektronen entsprächen (optimale Schichtdicken [1]), so kann man annehmen, daß die zur Erzeugung der Schwärzung $S = 0,5$ erforderliche Arbeitsdichte $a_{0,5}$ mit wachsender Strahlspannung

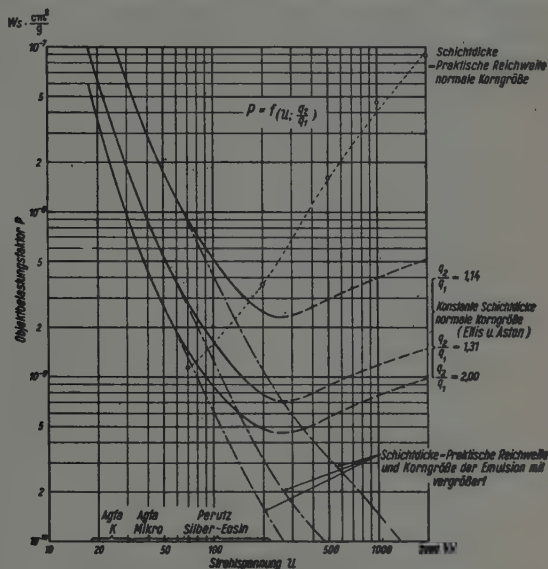


Fig. 7. Zur Berechnung der im Objekt bei einer Aufnahme verbleibenden Arbeitsdichte Δa_0 .

$$\Delta a_0 = \frac{\gamma' x}{\delta^2} \cdot P \left[\frac{\text{Ws}}{\text{cm}^2} \right]$$

$\gamma' x$ = Massendicke des Objekts [g/cm²],
 δ = gewünschtes Auflösungsvermögen im Objekt [cm],

q_2/q_1 = Elektronenkontrast im Bild [1].

$$P = \frac{a_0 + e_0}{\gamma} \cdot a_{0,5} \cdot \delta_P^3 \left[\frac{\text{Ws}}{\text{cm}^2} \right]$$

e_0 = wahrer Geschwindigkeitsverlust im Objekt [cm⁻¹], "

a_0 = wahre Absorption im Objekt [cm⁻¹],

$a_{0,5}$ = Arbeitsdichte im Bild für $S = 0,5$ [Ws/cm²],

δ_P = Auflösungsvermögen d. Platte [cm].

nicht wie in Fig. 1 wieder ansteigt, sondern etwa konstant bleibt. Die in Fig. 6 mit eingetragene totale Sekundärstrahlung, der im Fall der dicken Emulsionsschichten die photographische Wirkung proportional ist, steigt nämlich von etwa 100 kV ab für ein Elektron proportional der Strahlspannung; für konstante Strahlleistung ist sie also über der Strahlspannung in diesem Bereich konstant. Für die Perutz-Silber-Eosin-Platte genügender Schichtdicke würde also oberhalb 100 kV $a_{0,5} \approx \text{const} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ Ws/cm² sein (Fig. 1). Das Auflösungsvermögen so dicker Schichten würde sicher nicht besser als etwa die Schichtdicke sein, da durch die Streuung der in der Schicht vollständig absorbierten Elektronen eine Verwaschung der Kon-

turen eintreten muß, wie v. Ardenne [6] erörterte und experimentell belegte. Nach diesen Überlegungen können wir für die dicken Emulsionen die Bildpunktsarbeit und daraus den Faktor P berechnen, der in Fig. 7 als punktierte Kurve eingetragen ist. Wir erkennen, daß die Verhältnisse durch die dicken Schichten wesentlich ungünstiger geworden sind. Es kann nun freilich sein, daß man bei hohen Strahlspannungen durch eine nicht ganz bis zur praktischen Reichweite gehende Verstärkung der Emulsion Zwischenwerte der Emulsionsdicke finden kann, bei denen einerseits $\alpha_{0,5}$ schon merklich günstiger ist als nach Fig. 1, bei denen aber andererseits noch keine merkliche Minderung des Auflösungsvermögens eingesetzt hat. Jedoch wird das vielleicht vorhandene Optimum flach sein, da die bezüglich der Verringerung von $\alpha_{0,5}$ günstige Schichtdickenerhöhung stets auf das Auflösungsvermögen verschlechternd wirkt.

Es ist nun zu überlegen, ob durch eine andersartige Ausbildung der Emulsion vielleicht bessere Ergebnisse erzielt werden können. Die bezüglich der Energieausnutzung günstigste Lösung dürfte die sein, bei Erhöhung der Strahlspannung über 100 kV hinaus eine modellmäßige Vergrößerung der Emulsion im Maßstabe der wachsenden Reichweite vorzunehmen, also mit der Schichtdicke gleichzeitig auch die Korngröße zu erhöhen. Unter der Voraussetzung, daß die zur Schwärzung eines Kornes notwendige Arbeit eine Konstante ist (vgl. Abschnitt 4), würde man eine Schicht erhalten, die zur Erzeugung der Schwärzung $S = 0,5$ eine im Verhältnis des Quadrats der Kornvergrößerung geringere Arbeit $\alpha_{0,5}$ verlangen würde, wie aus Gl. (5) und (4) hervorgeht. Die Plattenauflösung δ_P würde dagegen linear mit der Schichtvergrößerung steigen. Die Bildpunktsarbeit $\alpha_{0,5} \cdot \delta_P^2$ würde also invariant gegen eine Vergrößerung aller Emulsionsabmessungen im Maßstab der Reichweitenerhöhung sein. Der Faktor P würde damit nach Gleichung (10) in gleicher Weise fallen wie die Größe $\frac{\alpha_0 + \epsilon_0}{\gamma}$ gemäß Fig. 6. In Fig. 7 ist ein solcher Verlauf der Kurven strichpunktiert eingetragen.

Die durch die Körnigkeit bestimmte Größe des Auflösungsvermögens ist bei so ausgebildeten Schichten auch bei der höheren Spannung etwa gleich groß wie die durch die Elektronenstreuung in der Emulsion hervorgerufene Auflösungsgrenze (etwa Schichtdicke), wie das bei der jetzigen Perutz-Silber-Eosin-Platte bei 60 kV ungefähr der Fall ist. (Praktische Reichweite = Schichtdicke = 0,035 mm; Auflösungsvermögen bei großem Elektronenkontrast = 0,050 mm; Körnigkeit $K = 26$; mittlerer Korndurchmesser = 1,0 μ). Das bei der Perutz-Silber-Eosin-Platte bei 60 kV vorliegende Verhältnis von Korngröße und Schichtdicke ist als Modell für die dickeren Schichten zur Grundlage der strichpunktierten Kurven gemacht. Bei dieser

Lösung erhält man allerdings für die Plattenauflösung δ_p große Werte, was eine hohe elektronenoptische Vergrößerung verlangt. Diese ist bei hoher Strahlspannung aus Helligkeitsgründen vielleicht möglich, verlangt aber eine mehr als zweistufige Vergrößerung im Elektronenmikroskop, die aus diesen Gründen für Höchstspannungsgeräte empfehlenswert ist. Für ein 500 kV-Mikroskop würden beispielsweise folgende Werte in Betracht kommen: Praktische Reichweite = Schichtdicke = Auflösungsvermögen bei großem Elektronenkontrast = 0,9 mm; mittlerer Korndurchmesser = 25 μ ; Auflösungsvermögen bei kleinem Elektronenkontrast: 2,1 mm; die elektronenoptische Vergrößerung bei einer Objektauflösung von nur 7 m μ müßte sodann $A = 300\,000$ sein. Dieser Wert würde sich in einem dreistufigen magnetischen Gerät bei den heute erreichbaren Brennweiten mit einer durchaus tragbaren Länge des Abbildungsteiles verwirklichen lassen, wobei allerdings noch nicht sicher übersehen werden kann, ob die Bildhelligkeit zur Scharfstellung genügen würde. Für ein 200 kV-Mikroskop erhalten wir: Reichweite = 0,23 mm; mittlerer Korndurchmesser = 6,7 μ ; Auflösungsvermögen bei kleinem Elektronenkontrast: 0,55 mm; elektronenoptische Vergrößerung bei 4 m μ Auflösungsvermögen des Geräts sodann $A = 140\,000$, in dreistufiger Abbildung erreichbar.

Während demnach die elektronenoptischen Bedingungen der hohen Vergrößerung erfüllbar scheinen, ist es eine andere Frage, ob die oben gemachte Voraussetzung, daß die photographischen Schichten mit der Korngröße quadratisch empfindlicher werden, über einen so weiten Bereich der Korngröße von 0,5 bis 25 μ Durchmesser zutrifft. Man kann erwarten, daß sich die durch Weiterentwicklung photographischer Schichten erreichbaren Werte der Wärmebelastung zwischen den in Fig. 7-gestrichelten und den strichpunktierten Werten halten werden.

Wir glauben nach diesen Überlegungen sagen zu können, daß man bei Verwendung von Emulsionen normaler Korngröße auch mit dicken Schichten kaum das Wiederansteigen der Wärmebelastung des Objekts oberhalb 200 kV vermeiden kann; mit modellmäßig vergrößerten Schichten gelingt es vielleicht, die Wärmebelastung bei hohen Spannungen noch unter die im Augenblick erreichbaren Werte zu senken. Indessen ist es fraglich, ob die Verbesserung gelingt und ob sie so merklich ist, daß der photographische und apparative Aufwand lohnt, zuma! bei den sehr hohen Strahlspannungen der schlechtere Kontrast bei der Abbildung eines gegebenen kleinen Objekts, wie oben schon erwähnt, die Wärmebelastung wieder ansteigen läßt. Zusammenfassend kann man aussprechen, daß es noch ungewiß ist, ob sich die Wärmebelastung des Objekts bei der übermikroskopischen Abbildung weiter verringern läßt. Sie erfordert nicht nur eine weitere Erhöhung der Strahl-

spannung über 200 bis 500 kV hinaus, sondern auch die damit verbundene Verwendung speziell entwickelter, sehr grobkörniger und höchstempfindlicher Emulsionen und den Bau sehr hoch vergrößernder Geräte. Aufwand erscheint sowohl wegen der hohen Strahlspannung als wegen der hohen Vergrößerung wie auch der notwendigen Spezial-emulsion recht hoch, solange man nur die Verminderung der Objektbelastung ins Auge faßt.

b) *Abschätzung der bei einer übermikroskopischen Aufnahme möglichen Objekterwärmung.* Kennt man die vom Objekt aufgenommene Arbeit Δa_0 , so kann man die Temperaturerhöhung berechnen, die eintritt, wenn das Objekt für die Dauer einer Aufnahme dem Elektronenstrahl ausgesetzt wird. Es soll dabei zunächst vorausgesetzt werden, daß die ganze Energie zur Erwärmung beiträgt, daß also während der Bestrahlungszeit die Abstrahlung oder Ableitung der Wärme noch keine Rolle spielt. Die Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$ ist dann gegeben durch

$$\Delta \vartheta = \frac{Q}{g \cdot c} \text{ [}^\circ\text{C]}. \quad (11)$$

Darin bedeutet Q die von der Flächeneinheit des Objekts aufgenommene Wärmemenge in cal; g das Gewicht der Flächeneinheit des Objekts in g/cm²; c die spezifische Wärme in [cal/g °C]. Es gilt:

$$Q = 0,24 \Delta a_0 \text{ [cal]}, \quad (12)$$

$$g = \gamma' \cdot x \text{ [g/cm}^2\text{]}. \quad (13)$$

Mit (10), (12) und (13) finden wir demnach aus (11) für die Temperaturerhöhung

$$\Delta \vartheta = 0,24 \frac{P}{c \cdot \delta^2} \text{ [}^\circ\text{C]}. \quad (14)$$

Bei einem Elektronenkontrast von $q_2/q_1 = 1,31$ und einer Strahlspannung von $U = 70$ kV, finden wir beispielsweise mit $P = 2,9 \cdot 10^{-9}$ Ws cm²/g (Fig. 7) für ein Objekt mit der spezifischen Wärme $c = 0,2$, wenn wir beispielsweise eine Auflösung von $\delta = 3 \cdot 10^{-7}$ cm = 3 μ fordern, $\Delta \vartheta = 39000$ °C. Es ergibt sich hieraus, daß selbst bei Beschränkung der Elektronenbelastung des Objekts auf die kurze Zeit der Plattenexposition die dem Objekt zugeführte Energie zu einer enormen Objekterwärmung führen würde, wenn nicht durch Abstrahlung oder Ableitung der Wärme eine sofortige Regulierung der Temperatur eintreten würde. Es zeigt sich also, daß die Wärmekapazität der Objekte bei hohen Auflösungen selbst dann keine Rolle spielt, wenn die Objektbelastung auf die Zeit der Plattenexposition beschränkt wird. Selbst mit einer Abschattvorrichtung, die das Objekt nur für die Zeit einer Aufnahme dem Elektronenstrahl aussetzt, kann man also nicht verhindern, daß sich annähernd die gleiche Gleichgewichtstemperatur einstellt, die auch bei längerdauernder Belastung zu

erwarten ist. Der Wert der Abschattvorrichtung ist daher bezüglich der Wärmewirkungen darauf beschränkt, Objektänderungen zu vermeiden, die erst bei längerer Belastung auftreten, während Objektänderungen, die momentan mit der Erreichung einer bestimmten Temperatur auftreten, nicht vermieden werden können.

c) *Ionisierungswirkung im Objekt bei einer Aufnahme.* Es sei s_0 die von einem Elektron in 1 cm Luftweg bei Parallelfall der Elektronen erzeugte Zahl der Sekundärelektronen und damit der Trägerpaare. Die Größe s_0 kann aus der Größe s , die die von einem Elektron in 1 cm Luftweg bei Normalfall erzeugte Sekundärelektronenzahl darstellt, durch die Beziehung

$$s_0 = \frac{s}{B} [\text{cm}^{-1}] \quad (15)$$

ermittelt werden. Hierin bedeutet B den Umwegfaktor, der für die kleinen Atomgewichte in einer für unsere Zwecke genügenden Annäherung mit $B = 1,8$ bei mittleren und $B = 1,6$ bei hohen Strahlspannungen angesetzt werden kann. Da die Sekundärelektronenauslösung nach Lenard mit einer für unsere Zwecke genügenden Annäherung der Dichte proportional ist, stellt mit γ_L als spezifischem Gewicht der Luft der Wert s_0/γ_L eine von der Objektsubstanz unabhängige, nur von der Spannung abhängige, bei der Berechnung der Ionisierungswirkung der Elektronen im Objekt zugrunde zu legende Größe dar. s_0/γ_L ist in Fig. 6 als Funktion der Strahlspannung mit eingetragen.

Durchsetzt ein Elektronenstrahl mit einer Primärladungsmenge q_0 die Flächeneinheit des Objekts mit der Massendicke $\gamma'x$, so wird durch Ionisation die Ladungsdichte p_0 der neu entstehenden Trägerpaare gebildet:

$$p_0 = q_0 \cdot \frac{s_0}{\gamma_L} \cdot \gamma'x \left[\frac{\text{C}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (16)$$

Durch Substitution von (7), (8) und (9) in (16) finden wir für eine geforderte Auflösung δ

$$p_0 = \frac{\gamma'x}{\delta^2} \cdot \frac{s_0}{\gamma_L} \cdot \frac{1}{U} \cdot a_{0,5} \cdot \delta_P^2 = \frac{\gamma'x}{\delta^2} \cdot P' \left[\frac{\text{C}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (17)$$

Hierin ist P' die für die bei einer Aufnahme mindestens auftretende Ionisierung maßgebende Größe, die nur eine Funktion der Strahlspannung und des Elektronenkontrastes ist. P' ist in Fig. 8 über der Strahlspannung dargestellt, indem für jeden Strahlspannungsbereich jeweils die günstigste Emulsion angesetzt ist. Es zeigt sich, daß für die betrachteten, normal aufgebauten und normal dicken Emulsionen bei konstantem Elektronenkontrast die Ionisierungswirkung der Elektronen bei etwa 200 kV Strahlspannung ein Minimum wird. Über die gestrichelt dargestellten Kurventeile der Fig. 8 gilt, was oben in Abschnitt 5a über die entsprechenden Kurventeile in Fig. 7 gesagt wurde. Auch die Mindestionisierung eines Objekts

wird nicht geringer, wenn wir, wie oben erörtert, gleich aufgebaute, aber bis zur Reichweite der Elektronen verstärkte Emulsionen verwenden, deren Schwärzungsarbeit $a_{0,5}$ von der Strahlspannung unabhängig ist; der dabei zu erwartende Verlauf von P' ist in Fig. 8 punktiert eingetragen. Bilden wir

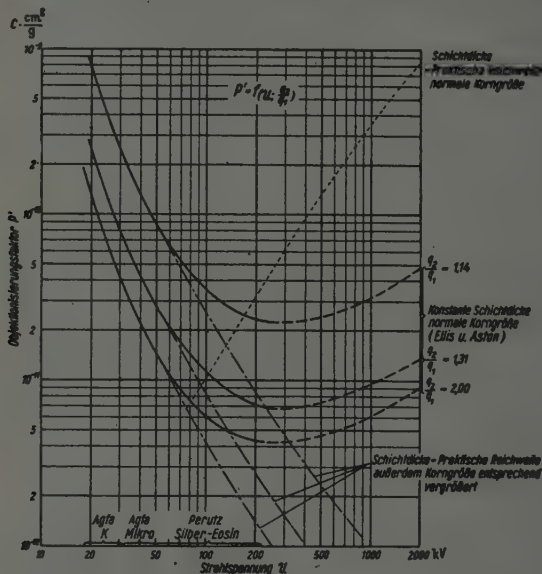


Fig. 8. Zur Berechnung der im Objekt bei einer Aufnahme durch Ionisierung entstehenden Ladungsdichte p_0 .

$$p_0 = \frac{\gamma' x}{\delta^2} \cdot P' = f\left(U, \frac{q_2}{q_1}\right) \quad P' = \frac{s_0}{\gamma_L} \cdot \frac{1}{U} \cdot a_{0,5} \cdot \delta_P^2$$

p_0 = in 1 cm² des Objekts entstehende Ladung [C/cm²],

$\gamma' x$ = Massendicke des Objekts [g/cm²],

δ = gewünschtes Auflösungsvermögen im Objekt [cm],

U = Strahlspannung [V],

q_2/q_1 = Elektronendichtekontrast im Bild.

s_0 = Sekundärelektronenerzeugung in 1 cm Luft bei Parallellfall [cm⁻¹],

γ_L = spez. Gewicht der Luft [g/cm³],

$a_{0,5}$ = Arbeitsdicke im Bild für $S = 0,5$ [Ws/cm²],

δ_P = Auflösungsvermögen d. Platte [cm].

die Emulsion wieder so aus, daß die Dicke der Reichweite entspricht und die Korngröße jeweils mit vergrößert wird, so erhalten wir unter den obigen Voraussetzungen ($a_{0,5} \cdot \delta_P^2 = \text{const}$) die in Fig. 8 strichpunktierten Kurven, die so mit der Spannung abfallen wie der Wert s_0/γ_L in Fig. 6, dividiert durch U . Auch hier dürfen wir erwarten, daß die durch Weiterentwicklung der photographischen Schichten und gleichzeitige Verwendung sehr hoher elektronenoptischer Vergrößerungen vielleicht erreichbare Erniedrigung von P' und damit der Ionisierung in dem in Fig. 8 durch die gestrichelten und die strichpunktierten Kurven begrenzten Gebiet liegt. Die Hoffnung,

daß man durch die beschriebenen Maßnahmen wirklich erheblich unter die augenblicklich erreichbare Mindestionisierung herabkommt, halten wir für nicht sehr groß, den Aufwand selbst für diese geringe Verbesserung aber für recht erheblich.

d) *Abschätzung des bei einer übermikroskopischen Aufnahme ohne Abtötung des lebenden Objekts erzielbaren Auflösungsvermögens.* Über die Resistenz lebenden Gewebes gegen Kathodenstrahlen liegen weniger Erfahrungen vor als über die Resistenz gegen Röntgenstrahlen. Wenn man jedoch zugrunde legt, daß in beiden Fällen die Trägerbildung das die Schädigung auslösende Moment ist, so läßt sich die Elektronenbelastung auf eine Röntgenbelastung umrechnen¹⁾. Diese Umrechnung führt nach den bisher vorliegenden Experimentaluntersuchungen zu so gut vergleichbaren Werten der zulässigen Bestrahlungsdosen, daß auch die applizierten Elektronenstrahlbelastungen ebenso wie die durch andere Korpuskularstrahlungen hervorgerufenen neuerdings in Röntgen (r) angegeben werden [14, 15]. Es zeigte sich dort bei einem experimentellen Vergleich, daß z. B. für Colibakterien die Halbwertsdosis, bei der die Hälfte der bestrahlten Individuen überlebte, bei 155 kV Elektronen 2070 r beträgt, während sie bei Röntgenstrahlen von 0,56 Å 2890 r groß ist. Bei anderen biologischen Versuchen war die Übereinstimmung noch besser.

Die Umrechnung ergibt sich wie folgt: Durch Röntgenstrahlen wird in einem Objekt der Massendicke $\gamma'x$ je Flächeneinheit infolge von Trägerbildung die Ladung p_R gebildet.

$$p_R = \gamma'x \cdot 2,69 \cdot 10^{-7} \cdot D \text{ [C/cm}^2\text{]}. \quad (18)$$

Hierin bedeutet D die Röntgendosis in r. Durch Gleichsetzen von (17) und (18) ergibt sich

$$\frac{P'}{\delta^2} = 2,69 \cdot 10^{-7} D. \quad (19)$$

Wenn also die zulässige Röntgendosis D bekannt ist, ergibt sich aus der für eine bestimmte Strahlspannung und einen bestimmten Elektronenkontrast bekannten Größe P' die bei n Aufnahmen und 50% überlebender Individuen erreichbare Auflösung zu

$$\delta = 1930 \cdot \sqrt{\frac{P'}{D}} \cdot n \text{ [cm]}. \quad (20)$$

Für ein besonders resistentes Objekt, die Sporen von *Aspergillus niger*, beträgt z. B. die Halbwertsdosis $\text{HWD} = 150000 \text{ r}$ [16]. Bei einer Strahlspannung von 200 kV und einem Elektronenkontrast von $q_2/q_1 = 1,81$

¹⁾ Zu diesem Abschnitt verdanke ich Herrn Dr. Wachsmann anregende Diskussionen.

finden wir aus Fig. 8 $P' = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ C cm}^2/\text{g}$. Das unter Abtötung der Hälfte der Sporen erreichbare Auflösungsvermögen ist bei diesem Beispiel dann $\delta = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 103 \text{ m}\mu$. Für höher organisierte Objekte, z. B. Seeigeleier, beträgt $\text{HWD} = 150 \text{ r}$. Bei unserem Beispiel finden wir hierfür $\delta = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 4,2 \text{ }\mu$.

Den ersten erfolgreichen Versuch über elektronenmikroskopische Untersuchung ohne vollständige Abtötung des Objekts führten v. Ardenne und Friedrich-Freksa [10] durch. Die Genannten konnten bei 180 kV Strahlspannung in 500facher elektronenoptischer Vergrößerung auf einer Schumann-Platte Sporen des Kartoffelbazillus aufnehmen, von denen nach einer Aufnahme noch 8% keimungsfähig waren. Das dabei erzielbare Auflösungsvermögen dürfte nach Tabelle 1 sowie auch nach der in 3800facher Vergrößerung wiedergegebenen Aufnahme etwa bei $\delta = \frac{\delta_P}{500} = \frac{0,008}{500} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 160 \text{ m}\mu$ liegen, ist also gerade an der lichtmikroskopischen Grenze. Der Faktor P' dürfte, da die Schumann-Platte nach den oben in Abschnitt 3 gemachten Ausführungen ungünstiger als die bei unseren Betrachtungen zugrunde gelegte Perutz-Silber-Eosin-Platte ist, kaum unter $P' = 4 \cdot 10^{-11} \text{ C cm}^2/\text{g}$ liegen. Nach (20) würde sich damit die der Aufnahme entsprechende Röntgendosis ergeben zu $D \approx 600000 \text{ r}$. Dieser Wert entspricht etwa einer Halbwertsdosis von 160000 r, da bei dem genannten Versuch nicht 50%, sondern nur 8% der Sporen überlebten, und liegt damit nahe an der aus der Literatur bekannten, oben angegebenen Halbwertsdosis für Sporen von *Aspergillus niger*. Somit steht das Versuchsergebnis von v. Ardenne und Friedrich-Freksa in guter Übereinstimmung mit unserer Rechnung.

In einer anderen Arbeit schätzt v. Ardenne [17] das Auflösungsvermögen ab, das zur Zeit bei Abbildung lebender Substanz erzielbar sein soll; er hält für 50%ige Abtötung am Ende der Belichtungszeit der zweiten Aufnahme (es sollen zwei Aufnahmen gemacht werden, ohne daß mehr als die Hälfte der Objekte abgetötet wird):

$$\delta = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 6 \text{ m}\mu$$

für erreichbar. Er legt dabei für 200 kV und Schumann-Platten Werte zugrunde, die in unserer Bezeichnungsweise zu folgenden Zahlen führen: $\delta_P = 10^{-3} \text{ cm}$ und $a_{0,5} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ Ws/cm}^2$, also Bildpunktsarbeit $a_{0,5} \cdot \delta_P^2 = 4 \cdot 10^{-13} \text{ Ws}$. Dieser Wert ist um den Faktor 85 kleiner als der von uns für die günstigste Platte ermittelte Wert von $3,4 \cdot 10^{-11} \text{ Ws}$ (Fig. 4). Weiterhin nimmt v. Ardenne als Halbwertsdosis der Elektronenbelastung für Ascomyceten-Sporen $q_0 = 10^{-5} \text{ C/cm}^2$ an. Dieser Wert entspricht nach

der Umrechnungsgleichung zwischen Röntgendosis D und applizierter Elektronenladung q nach (16) und (18)

$$D = 3,72 \cdot 10^6 \cdot \frac{e_0}{\gamma_L} \cdot q [r] \quad (21)$$

auf Röntgendosis umgerechnet einer Halbwertsdosis von 1560000 r und ist also 6,2mal höher als der von uns für Sporen von *Aspergillus niger* benutzte Wert der Halbwertsdosis. Insgesamt setzt demnach v. Ardenne Grundlagen an, die um den Faktor 530 günstiger sind und dadurch nach Gleichung (20) ein um den Faktor 23 besseres Auflösungsvermögen erwarten lassen. Die Diskrepanz zwischen unserer Abschätzung auf 100 m μ nach einer Aufnahme und der v. Ardenneschen auf 6 m μ nach zwei bzw. auf etwa 4 m μ nach einer Aufnahme bei 50 %igem Überleben klärt sich auf diese Weise auf. Wir glauben aber nach unseren Messungen der Bildpunktsarbeit, daß es schwierig sein wird, so kleine Werte der Bildpunktsarbeit zu erreichen, wie v. Ardenne ansetzt; daher beurteilen wir die Möglichkeiten der Übermikroskopie lebender Substanz nicht so günstig.

Dies um so mehr, als zu einer wirklichen Beobachtung von Lebensvorgängen einerseits eine Reihe von Aufnahmen erforderlich wäre, um mehrere Phasen festzuhalten, und andererseits nicht die Empfindlichkeit von Dauerformen, sondern besser von den biologisch viel interessanteren vegetativen Formen zugrunde gelegt werden sollte, deren Halbwertsdosis etwa um den Faktor 100 bis 1000 kleiner ist. Solche vegetativen Formen könnte man nach unserer heutigen Kenntnis selbst unter den günstigsten Verhältnissen z. B. bei 500 kV und mit optimaler (möglicherweise jedoch nicht realisierbarer) Emulsion (strichpunktierte Kurve in Fig. 8) nur mit einer Auflösung von etwa 500 m μ bei zwei Aufnahmen im Elektronenmikroskop abbilden.

Schrifttum.

- 1] B. v. Borries, Phys. ZS. **43**, 190–204, 260, 1942. — 2] B. v. Borries, ZS. f. angew. Photogr. **IV**, 42–58, 1942. — 3] B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **116**, 249–256, 1940. — 4] E. Kinder, ZS. f. techn. Phys. **21**, 222–223, 1940. — 5] H. Mahl, ZS. f. angew. Photogr. **II**, 58–63, 1940. — 6] M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **114**, 379–388, 1939. — 7] M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie, S. 122. Berlin, Springer, 1940. — 8] J. Eggert u. A. Küster, Veröff. Agfa **4**, 49–57, 1935. — 9] M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **117**, 657–688, 1941. — 10] M. v. Ardenne u. H. Friedrich Freksa, Naturwiss. **29**, 523–528, 1941. — 11] B. v. Borries u. E. Ruska, ebenda **27**, 281–287, 1939. — 12] H. O. Müller u. E. Ruska, Kolloid-ZS. **95**, 21–25, 1941. — 13] C. D. Ellis u. G. H. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 645–650, 1928. — 14] P. Jordan, Phys. ZS. **39**, 345–366, 1938. — 15] N. Riehl, N. W. Timoféeff-Rassowsky u. K. G. Zimmer, Naturwiss. **29**, 625–639, 1941. — 16] C. P. Haskins, Journ. Applied Phys. **9**, 553–561, 1938. — 17] M. v. Ardenne, Naturwiss. **29**, 521–523, 1941.

Über die Verdoppelung des Zellkerns bzw. Gens und die gesamte Genzahl im Kern bzw. Chromosom.

Von Nobutsugu Koyenuma in Tokyo, zur Zeit Berlin.

(Eingegangen am 5. November 1941.)

Es wird versucht, die atomaren bzw. molekularen Kräfte auf die Verdopplungsvorgänge des Chromosoms bzw. Gens zu übertragen; die Verdopplungsvorgänge des Gens als das Modell des Wassertropfens genau so wie bei Kernphysik zu behandeln hat zur Folge, daß die Genzahl im Zellkern berechnet werden kann. Aus der Diskussion der atomaren Kräfte läßt sich auch auf die Genzahl des Chromosoms schließen.

1. Einleitung.

Mit dem Wachstum einer lebenden Zelle ist notwendigerweise die Tatsache ihrer Verdoppelung verbunden. Dem Problem der Verdoppelung einer Zelle kommt um so größere Bedeutung zu, als es sowohl bei der Behandlung der Virusentstehung, als auch bei der Krebsentstehung den Ausgangspunkt aller Überlegungen bildet. Es soll hier über Erwägungen zum Mechanismus der Verdoppelung der Zelle bzw. des Chromosoms berichtet werden, in denen dazu Stellung genommen wird, was für Kräfte dabei in Frage kommen können, und weiterhin eine daraus sich ergebende Formel angeben werden, die es gestattet, einmal die Gesamtzahl der Gene im Zellkern und weiterhin diejenige im Chromosom zu ermitteln.

Früher hat schon Lea¹⁾ versucht, größenordnungsmäßig die Genzahl eines Chromosoms (X-Chromosom bei *Drosophila melanogaster*) auszurechnen unter Zugrundelegung der Trefferformel²⁾ der biologischen Strahlenwirkung. Hier soll das Gleiche auf einem anderen Wege versucht werden.

2. Das Modell für Verdoppelung der Zelle und dessen Anwendung bei der Berechnung der Genzahl des Zellkerns.

Man beobachtet stets bei biologischen Versuchen, daß die Zellen unter günstigen Umständen³⁾ sich in zwei gleiche Massen teilen, was uns an das Zerplatzen eines schweren Kerns, z. B. des Urans⁴⁾, bei der Neutronen-

¹⁾ D. E. Lea, Journ. Genetics **39**, 181, 1940. — ²⁾ Vgl. M. Blau u. K. Altenburger, ZS. f. Phys. **12**, 315, 1923; R. Glocker, ebenda **77**, 653, 1932; N. Koyenuma, ebenda **117**, 510, 1941. — ³⁾ Z. B. bei Hinzufügung eines neuen Nährbodens. — ⁴⁾ O. Hahn u. F. Strassmann, Naturwiss. **26**, 756, 1938; **27**, 11, 1939 usw.

bestrahlung erinnert. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zerplatzens wurde mehrfach durch ein Wassertropfenmodell¹⁾ veranschaulicht. Der Tropfen ist so lange stabil, als die kugelförmige Gestalt nicht gestört wird, mit anderen Worten: Solange die Oberflächenspannung des Tropfens noch größer ist als die innere Coulombsche Abstoßung. Wenn man bedenkt, daß die Möglichkeit vorhanden ist, daß die sogenannte Anziehungs- bzw. Austauschkraft zwischen gleichartigen Atomen eventuell bei gewissem hinreichendem Naheabstand sich in repulsive Kraft, wie diejenige des Spins²⁾ oder des Proton-Proton-Austauschs beim Nuclearprozeß unter Berücksichtigung des Mesotrons³⁾, zu verwandeln vermag, so kann die Anwendung dieses Modells auch auf biologische Vorgänge, insbesondere auf den Verdoppelungsprozeß zulässig sein. Mit Hilfe desselben Modells hat man schon früher die Stabilitätsfrage der Zellteilung allerdings vergebens⁴⁾ untersucht.

Wenn man nun das Modell auf die Zellteilungsprozesse anwenden will, so braucht man nur zu wissen: 1. die Oberflächenspannung und 2. die Coulomb-ähnliche Kraft der Zelle. Bevor wir diese Berechnungen durchführen, nehmen wir an, daß für die Zellteilung der Zellkern maßgebend ist, und daß dieser Prozeß stets thermodynamisch bedingt ist. Die feine Struktur des Zellkerns soll sich bekanntlich kristallähnlich verhalten⁵⁾, indem sie von einer Mutterzelle ausgehend im günstigen Falle sich unendlich oft wiederholt. Dies bedeutet aber, daß es zulässig ist, anzunehmen, daß der Prozeß völlig endothermisch ist⁶⁾. Sei die Energie eines freien Atoms in der Zelle kT , so wird ihre Gesamtenergie von einer Größenordnung $E = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot 6 \cdot 10^{18} \cdot kT$ (erg) sein, wobei k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur, R = Halbdurchmesser der Zelle. Aus dieser Gesamtenergie erhält man leicht die Oberflächenspannung der Zelle als einen Bruchteil davon, nämlich zu etwa $\frac{1}{2} \cdot E = E_0$. Hierbei wurden

¹⁾ W. Wefelmeier, Naturwiss. 27, 110, 1939; C. F. v. Weizsäcker, ebenda, S. 133; E. Feenberg, Phys. Rev. 55, 504, 1939. — ²⁾ Z. B. G. Breit, Phys. Rev. 51, 248, 1937. — ³⁾ In bezug auf Proton-Proton-Austausch vgl. H. Fröhlich, W. Heitler u. N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 154, 1938. Zur Überwindung einer Schwierigkeit in der Kernphysik, nämlich β -Zerfallerscheinung (Fermi) wurde das Mesotron zuerst von Yukawa eingeführt, das später mit dem schweren Elektron in kosmischer Strahlung identifiziert werden konnte. Vgl. H. Yukawa, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 17, 48, 1935; S. Neddermeyer u. C. D. Anderson, Phys. Rev. 51, 884, 1937. — ⁴⁾ Z. B. N. v. Raschewsky, ZS. f. Phys. 51, 571, 1928; 59, 558, 1930. — ⁵⁾ Vgl. z. B. K. Sommermeyer u. U. Dehlinger, Phys. ZS. 40, 67, 1939; N. Koyenuma, ebenda 42, 213, 1941. — ⁶⁾ Vgl. auch N. Bohr u. A. Wheeler, Phys. Rev. 56, 426, 1939. Die bei der Verdoppelung der Zelle frei werdende Energie beträgt rechnerisch größenordnungsmäßig 10^{-12} erg/(cm² · sec) (N. Koyenuma, Phys. ZS. im Erscheinen).

die Interaktionskräfte zwischen den Atomen, die sich im Zellkern, jedoch nicht in den Chromosomen selbst befinden, vernachlässigt. Um zunächst die Coulomb-ähnlichen Kräfte im Zellkern zu berechnen, beschränken wir uns bloß auf die zwischen den Chromosomen wirkenden Kräfte, die an dem Zellteilungsprozeß einen wesentlichen Anteil zu nehmen scheinen. Das Chromosom besteht bekanntlich aus einer Anzahl von Genen, die zur Zeit als Atomgruppe oder Molekül gedacht werden, so daß das Problem der Anziehungs- oder Abstoßungskräfte zwischen den Chromosomen auf das zwischen den entgegenstehenden Atomen herrschenden reduziert ist. Da es sich jedoch zeigt, daß das einzelne Chromosom bei der Zellteilung immer eine parallele Stellung zu dem gegenüberstehenden (Symmetrie) annimmt, könnten diese Kräfte eventuell rein magnetisch als die Wechselwirkung zwischen den Spins durch die Formel

$$W = \left(\frac{\hbar e}{2 M c} \right)^2 ((\sigma_1 \sigma_2) r^{-3} - 3 (r \sigma_1) (r \sigma_2) r^{-5}) - \frac{\hbar^2}{6 M^2 c^3} (\sigma_1 \sigma_2) \Delta J$$

zum Ausdruck gebracht werden, wobei $\hbar = h/2\pi$, h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, σ = Paulis Spinoperator, e = elementare Ladung, r = Abstand zwischen den Atomen, $\Delta J = \Delta \left(-\frac{e^2}{r} \right)$, $\Delta = p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Diese Kräfte können aber auch einfach durch Dipol- bzw. van der Waalssche Kräfte²⁾ dargestellt werden. Für die letzteren können wir wohl die Bindungsenergie einer gewissen chemischen Kette (Eiweißkette) entnehmen:

Tabelle 1³⁾.

Energie (erg)	C-O	C=O	C-N	C=N	O-H	N-H
$E \cdot 10^{13}$	5,72	12,28	6,73	8,26	7,56	5,75

Die Dipolkraft berechnet sich, bezogen auf denselben Abstand wie bei chemischen Verbindungen, zu etwa $3,6 \cdot 10^{-12}$ erg. Ist nunmehr die Coulomb-ähnliche Abstoßungsenergie von einer Größe $5 \cdot 10^{-12}$ erg/Atom bzw. Gen, so wird die Bedingung, daß der Wassertropfen zerfällt, durch die Formel:

$$\lambda = 4\pi R^3 \cdot 10^{18} kT / (5 \cdot 10^{-12} \cdot \sum z_i A_i) \leq \frac{1}{2} \quad (1)$$

¹⁾ Diese Formel kann leicht von der allgemeinen relativistischen Schrödingerschen Gleichung zwischen mehreren Partikelchen, die gegen Lorentz-Transformation invariant ist, abgeleitet werden. Die Anwendbarkeit dieser Formel wird an anderer Stelle besprochen. Vgl. G. Breit, Phys. Rev. **51**, 248, 1937. — ²⁾ Z. B. H. Friedrich-Frekse, Naturwiss. **28**, 376, 1940; Th. Neugebauer, Phys. ZS. **40**, 406, 1939. — ³⁾ L. Pauling u. S. Schermann, Journ. Chem. Phys. **1**, 606, 1933; Th. Neugebauer, l. c.

beschrieben, wobei $\sum z_i$ = die gesamte Chromosomenzahl im Kern, A_i = die im i -Chromosom enthaltene Atom- bzw. Genzahl. Aus (1) ergibt sich für die gesamte Genzahl eines Zellkerns, dessen Halbdurchmesser R ist,

$$\sum z_i A_i = 1,6 \cdot 10^{30} \pi \cdot R^3 k T. \quad (2)$$

Wir betrachten ein Beispiel: Wenn $2R = 5 \mu$, $k = 1,37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad $T = 293$ in (2) eingesetzt werden, so ist die gesamte Genzahl gleich $3,16 \cdot 10^6$. Wenn die Chromosomenzahl bekannt ist, so läßt sich daraus die durchschnittliche Genzahl pro Chromosom berechnen.

3. Berechnung der Genzahl des Chromosoms.

Bei den bisher angestellten theoretischen Überlegungen stellt sich heraus, daß die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen wirksamer als die zwischen nicht gleichartigen ist¹⁾, wobei jedoch die letztere nicht völlig ausgeschlossen ist²⁾, um ihr die Verdoppelung des Gens zuzuschreiben. Vor allem scheinen bis jetzt zwei Beispiele für die erstere vorzuliegen, die zahlenmäßig berechnet worden sind, nämlich die van der Waalssche Kraft und die Dipolkraft, die schon oben diskutiert wurden. Diese Kräfte sollen an sich dieselbe Tatsache erklären, die Verdoppelung der Zellen bzw. Gene. Ein Vergleich der beiden Kraftansätze führt vor allem zur Bestimmung der Genzahl eines Chromosoms, die im folgenden durchgeführt wird. Aus der bekannten Polarisierbarkeit und Suszeptibilität berechnet sich die van der Waalssche Kraft zu 10^{-12} erg/Atom, was größenordnungsmäßig mit den chemischen Bindungsenergien einer Kette verträglich ist (siehe Artikel 2). Andererseits ist die Dipolkraft an Hand der folgenden Formel:

$$W = \frac{|D|^2}{\varepsilon \cdot l \cdot r^3} \quad (3)$$

auf etwa $> 10^{-14}$ erg bei einem Abstand $r = 1 \mu$ zwischen den Chromosomen³⁾, die eine Länge von 1 cm besitzen, abgeschätzt worden. Um beide Kräfte miteinander vergleichbar zu machen, ist es erforderlich, sie auf denselben Abstand zu reduzieren. Die Dipolkraft ergibt, bezogen auf die chemische Kettenlänge (etwa $0,13 \mu$) $2,75 \cdot 10^{-8}$ erg. Zur Berechnung der Genzahl eines Chromosoms ist es wieder nötig, die Formel (3) durch die folgende:

$$W_1 = \frac{|D|^2}{2N \cdot \varepsilon \cdot l \cdot r^3} \quad (4)$$

¹⁾ P. Jordan, Phys. ZS. **39**, 711, 1938; Funda. Radiol. **4**, 177, 1939. —

²⁾ L. Pauling u. M. Delbrück, Science (New York) **92**, 77, 1940. — ³⁾ Bei *Stenobothrus lineatus*. Vgl. H. Friedrich-Freksa, l. c.

zu ergänzen, wobei N = Genzahl eines Chromosoms. Damit wird die Dipolkraft nach (4) zu $2,75 \cdot 10^{-8} / (2N)$ erg/Atom bzw. Gen, was etwa $2,5 \cdot 10$ erg/Atom¹⁾ gleichgesetzt werden darf. Dann ergibt sich $N = 5,05 \cdot 10^8$.

Wenn die Länge eines Chromosoms bekannt ist, ist es einfach möglich, seine ungefähre Genzahl mittels der Formel (4) auszurechnen.

Der Alexander von Humboldt-Stiftung bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, im Mai 1942.

¹⁾ Wenn diese Energie umgekehrt von der Kettenlänge auf $1 \text{ m}\mu$ bezogen werden sollte, würde es zu berücksichtigen sein, daß nicht nur dem Glied von r^{-6} , sondern auch dem von bis r^{-3} Rechnung getragen werden muß. Eigentlich hat die Formel (3) bzw. (4) entweder eine solche Form, wie schon in Artikel 2 betrachtet worden ist, nämlich die von Spin herrührende Austauschkraft, oder eine, die die Energiematrix annehmen wird, falls sie degeneriert ist, also eine Störungsenergie zwischen den Atomen, von denen das eine im Grundzustand, das andere im Anregungszustand ist, in anderen Worten Dipol-Dipol-Resonanzkraft (vgl. R. Eisenschnitz u. F. London, ZS. f. Phys. 60, 491, 1930; H. Margenau u. W. Watson, Rev. Modern Phys. 8, 33, 1936; G. W. King u. J. H. v. Vleck, Phys. Rev. 55, 1165, 1939).

Berichtigung

zu der Arbeit:

Die spektrale Energieverteilung der Strahlung der Hochstromkohlebögen.

(Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. VI.)¹⁾

Von W. Finkelnburg und H. Schluge in Darmstadt.

1. In Tabelle 1, S. 218, Zeile 2 muß es heißen: „nach Gleichung (9)“ statt „nach Gleichung (8)“.

2. Die Fig. 6 und 7 auf S. 219 und 221 sind vertauscht. Zu der Unterschrift Fig. 6 auf S. 219 gehören die S. 221 abgedruckten Kurven und umgekehrt. Die richtige Zuordnung von Kurven und Unterschriften folgt nachstehend:

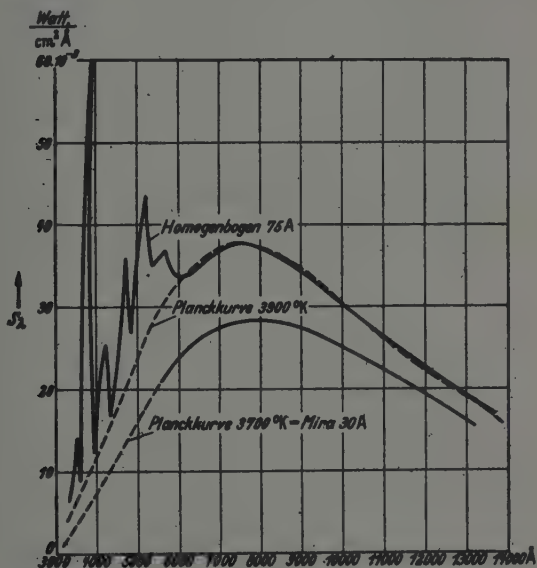


Fig. 6. Mittlere Energieverteilung der Strahlung eines 7 mm-Homogenkohle-Hochstrombogens mit der Beinkohlekraterstrahlung als Vergleich. Aus dem rechten Teil der oberen Kurve folgt der neue Wert der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffs.

¹⁾ ZS, f. Phys. 119, 206, 1942.

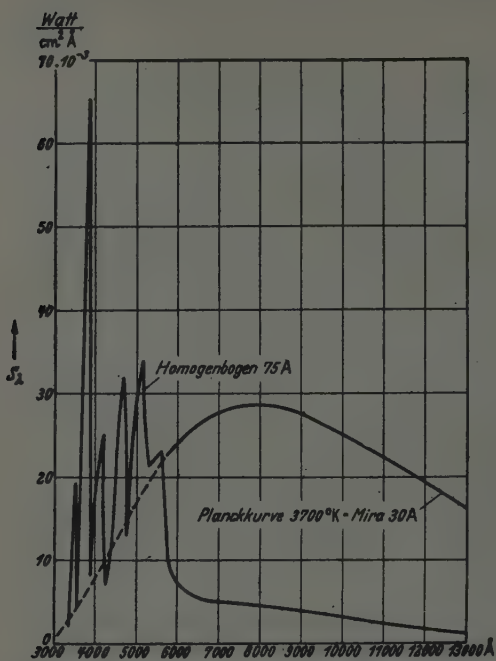


Fig. 7. Mittlere Energieverteilung der Strahlung einer 7 mm dicken Anodenflammen-Schicht dicht vor dem Krater des Homogenkohle-Hochstrombogens mit der Reinkohle-Kraterstrahlung als Vergleich.

Zur Theorie der anomalen Reflexion von optischen Strichgittern ¹⁾.

Von Kurt Artmann in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1942.)

Es werden die von Wood (1902, 1935) bei der Beugung von Licht an metallischen Strichgittern beobachteten Intensitätsanomalien (Woodsche helle Banden) theoretisch behandelt, die in Übereinstimmung mit den Rechnungen Lord Rayleighs (1907) dann auftreten, wenn ein Strahl höherer Ordnung das Gitter ungefähr in tangentialer Richtung verläßt, und das einfallende Licht derartig polarisiert ist, daß der Vektor der magnetischen Feldstärke die Richtung der Gitterfurchen hat (Abschnitt 1). In Durchführung eines schon von Wood ausgesprochenen Gedankens, daß diese Anomalien durch mehrfache Beugung entstehen, wird auf anschaulichem Wege (Abschnitt 2) gezeigt, daß diese Banden verursacht werden durch eine anomale Intensitätsanreicherung des das Gitter ungefähr in tangentialer Richtung verlassenden Strahles. Diese anomale Intensitätsanreicherung wird ihrerseits durch das In-Phase-Stehen unendlich vieler, mehrfach gebeugter, in tangentialer Richtung verlaufender Wellen hervorgerufen. Insbesondere wird anschaulich gezeigt, warum diese Anomalien nur bei der einen Polarisierung des einfallenden Lichtes auftreten können. In Abschnitt 3 werden auf analytischem Wege die Rayleighschen und Fanoschen Formeln, die für die Intensitätsverteilung in der Nähe dieser Banden nur qualitativ richtige Werte lieferten, durch quantitativ richtige Formeln ersetzt. Diese Formeln stimmen befriedigend mit den experimentellen Daten überein (Abschnitt 4). Die Woodschen Banden sind kein direktes Analogon zu den bei der Gitterbeugung von Materiewellen beobachteten Intensitätsanomalien (Sternsche Dellen). Es besteht jedoch zwischen diesen beiden Anomalien und der bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen von Renninger beobachteten Umwegenregung ein etwas loserer Zusammenhang (Abschnitt 5).

1. Einleitung.

Die experimentellen Grundlagen zu dieser Abhandlung bilden die von Wood ²⁾ und Strong ³⁾ angestellten Versuche über die bei der Beugung von Licht an metallischen Strichgittern auftretenden Intensitätsanomalien (Woodsche Banden), die darin bestanden, daß bei einigen Gittern unter der später zu erörternden Bedingung (1, 04) das Beugungsbild einer spektral nahezu konstant zusammengesetzten Lichtquelle helle und dunkle Banden aufwies.

¹⁾ Im wesentlichen vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg am 22. Februar 1942.
— ²⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. 4, 396, 1902; 23, 310, 1912; Phys. Rev. 48, 928, 1935. — ³⁾ J. Strong, Phys. Rev. 49, 291, 1936.

In dieser Arbeit wird stets das einfachste Modell eines Strichgitters zugrunde gelegt, nämlich eine mit der Gitterkonstanten a periodisch gewellte Fläche

$$z = f(x), \quad (1, 01)$$

die das Vakuum von einem unendlich ausgedehnten homogenen isotropen Medium mit der komplexen Brechzahl $n = n' + i\kappa$ trennt. Die Richtung der Gitterfurchen ist also die der y -Achse. Ein solches Strichgitter beugt bekanntlich eine unter dem Winkel α gegen die Gitterebene einfallende Lichtwelle der Wellenlänge λ ab in Richtungen, deren Winkel α_m gegen die Gitterebene gegeben sind durch die Beziehungen

$$\cos \alpha_m - \cos \alpha = m \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (1, 02)$$

mit ganzzahligem m .

Während (1, 02) mit ganz elementaren Mitteln hergeleitet werden kann, ist die Berechnung der Verteilung der abgebeugten Intensität auf die einzelnen Richtungen (1, 02) ein Problem, das zwar leicht mathematisch zu formulieren ist [vgl. (3, 01) und (3, 02) des Abschnitts 3] und eine eindeutige Lösung besitzt, dessen explizite Lösung wegen mathematischer Schwierigkeiten in einer handlichen und mit der Erfahrung vergleichbaren Form im allgemeinen nicht angegeben werden kann, insbesondere dann nicht, wenn die Furchentiefe b des Gitters vergleichbar mit der Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes oder größer ist. Im Falle schwacher Wellung des Gitterprofils (d. h. Furchentiefe $b \ll \lambda$ oder wesentlich $< \lambda$) läßt sich diese Intensitätsverteilung jedoch explizit errechnen. Dieser Fall $b \ll \lambda$ wird im folgenden allein interessieren, weil er bei den von Wood und Strong benutzten Gittern vorlag.

Solange man das Problem der Intensitätsverteilung nicht rechnerisch eingehender studiert hat, wird man meinen, daß die Intensität J_m des abgebeugten Strahles der Ordnung m stets eine ziemlich stetige Funktion der physikalischen Parameter, etwa der Furchenform ist. Betrachtet man bei fester Funktion $f(x)$ die von einem Parameter ϱ abhängige Gesamtheit

$$z = \varrho \cdot f(x) \quad (1, 03)$$

von vollkommen oder doch nahezu vollkommen reflektierenden Gitteroberflächen, so kann die in die m -te Beugungsrichtung (einschließlich $m = 0$) abgebeugte Intensität J_m als reine Funktion dieses der Furchentiefe b der Fläche (1, 03) proportionalen Parameters ϱ aufgefaßt werden: $J_m = J_m(\varrho)$. Da im Grenzfalle $\varrho = 0$ die Gitteroberfläche (1, 03) in die reflektierende Ebene $z = 0$ ausartet, die trivialerweise in die eigentlichen

Beugungsrichtungen ($m \neq 0$) keine Intensität abbeugt [$J_m(0) = 0$ für $m \neq 0$] und außerdem bei vollkommener Reflexion (d. h. komplexe Brechzahl $|n| = \infty$) die ganze einfallende Intensität, die ohne Beschränkung auf 1 normiert sein möge, in die reguläre Reflexionsrichtung ($m = 0$) reflektiert [$J_0(0) = 1$], so wird man bei oberflächlicher Betrachtung zu der Folgerung verleitet, daß aus Stetigkeitsgründen bei hinreichend kleinen Werten des Parameters ϱ , d. h. bei hinreichend schwacher Wellung des Gitterprofils stets $J_m(\varrho) \ll 1$ für $m \neq 0$ und $J_0(\varrho) \sim 1$ sein muß. Die nähere, erstmalig von Lord Rayleigh¹⁾ für den Fall der vollkommenen Reflexion durchgeführte Rechnung zeigt, daß dieser Schluß im allgemeinen auch richtig ist, daß er sich aber in einem einzigen *Sonderfall* als falsch erweist. Dieser Sonderfall tritt nach Lord Rayleigh ein,

wenn das magnetische Feld $\mathfrak{H}^{(e)}$ der einfallenden Lichtwelle parallel zu den Gitterfurchen polarisiert ist ($\mathfrak{H}^{(e)} = \mathfrak{H}_y^{(e)}$), und es eine gebeugte Welle gibt, die das Gitter in tangentialer oder nahezu tangentialer Richtung verläßt (Rayleighsche Bedingung). (1, 04)

Bedeutet in (1, 02) $m = s$ im folgenden stets die Ordnungszahl der das Gitter in tangentialer Richtung verlassenden Welle, so ist beim Eintreten der Rayleighschen Bedingung

$$\cos \alpha_s = \cos \alpha + s \cdot \frac{\lambda}{a} \sim \pm 1 \quad (1, 04')$$

mit ganzzahligem s . Die Bedeutung des Ungefährzeichens wird zum Schluß von Abschnitt 2 näher erörtert werden. In diesem Sonderfall ist auch bei schwacher Wellung (kleinem ϱ) die Intensität $J_0(\varrho)$ wesentlich < 1 , während die Intensitäten $J_m(\varrho)$ mit $m \neq 0$, s von der Größenordnung 1 werden und $J_s(\varrho)$ sogar $\gg 1$ ausfällt. D. h. die eigentlichen Beugungsrichtungen erhalten trotz schwacher Wellung merklich Intensität, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden wird.

Intensitätsanomalien der soeben geschilderten Art sind in Form von hellen Banden in den Spektren $m \neq 0$ einer spektral nahezu konstant zusammengesetzten Lichtquelle erstmalig von Wood²⁾ (1902) und später von Wood und Strong²⁾ (1935/36) bei der Gitterbeugung beobachtet worden (Woodsche Banden). Die plötzliche Schwächung des regulär reflektierten Strahles $m = 0$ ($J_0 < 1$) beim Eintreten der Rayleighschen Bedingung wurde von Wood nach Zerlegung dieses Strahles durch ein Prisma in Gestalt einer dunklen Bande wahrgenommen. Die Bedingung:

¹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) 79, 399, 1907. — ²⁾ Siehe Anm. 2 und 3 der S. 529.

Furchentiefe $b \ll \lambda$ ist zwar bei den meisten gebräuchlichen Strichgittern nicht erfüllt, weil diese bedeutend tiefer gewellt sind. Bei dem von Wood und Strong zumeist benutzten Gitter C war jedoch $b \ll \lambda$, weil nach den Angaben von Wood mit Ausnahme des Falles (1, 04) die von diesem Gitter abgebeugten Strahlen der Ordnungen $m \neq 0$ sehr schwach gegen den regulär reflektierten Strahl der Ordnung 0 waren, und diese Tatsache nach der später anzugebenden Formel (3, 13) ein Kriterium für die Bedingung $b \ll \lambda$ ist.

Über die Woodschen Beobachtungen hinaus bemerkte Strong, daß die Banden beim Gitter C bedeutend heller und schärfer ausfallen, wenn das Gitter mit einer dünnen, sehr gut reflektierenden metallischen Schicht (Cu, Ag, u. a.) überdeckt wird, und ferner, daß andere Gitter, die ursprünglich keine oder nur schwache Banden entwarfen, nach Bedeckung mit einer solchen Metallschicht auch helle Banden aufwiesen. Leider liegen keine quantitativen Angaben über die Dicke dieser metallischen Schichten vor. Es wird nur gesagt, daß diese ziemlich leicht abgerissen werden konnten. Es ist daher anzunehmen, daß diese Schichten dicker als die Reichweite des Lichtes waren, so daß sie sich bei dem Beugungsvorgang wie eine unendlich dicke Schicht verhielten. Man kann also auch ein so bearbeitetes Strichgitter als Fläche $z = f(x)$ ansehen, die das Vakuum von einem unendlich ausgedehnten homogenen isotropen Medium mit komplexer Brechzahl $n = n' + i\kappa$ trennt, wobei für n die komplexe Brechzahl der Metallschicht einzusetzen ist.

Die Eigenschaften eines Gitters werden durch Aufdampfen einer solchen metallischen Schicht ersichtlich in folgenden zwei Hinsichten abgeändert: 1. Das Reflexionsvermögen des Gitters wird vergrößert. 2. Die Furchentiefe des Gitters wird herabgesetzt, und zwar um so mehr, je dicker die aufgetragene Metallschicht ist. Man kann wohl annehmen, daß bei allen von Strong untersuchten Gittern, die nach Überdeckung mit einer solchen Metallschicht Woodsche Banden aufwiesen, die oben gemachte Annahme $b \ll \lambda$ erfüllt ist. In Abschnitt 4 wird sich zeigen, daß auch nach der Theorie gutes Reflexionsvermögen und schwache Wellung neben der Bedingung (1, 04) notwendige Voraussetzungen für das Auftreten der Woodschen hellen Banden sind.

Das Auftreten des Sonderfalles (1, 04) ist von Lord Rayleigh ¹⁾ als notwendige Folge der Maxwellschen Theorie erkannt worden. Seine Rechnungen, die sich nur auf vollkommen reflektierende Strichgitter

¹⁾ Siehe Anm. 1 der S. 531.

(mit komplexer Brechzahl $|n| = \infty$) beschränkten, sind später von Voigt¹⁾ und Fano²⁾ auf den Fall eines nicht vollkommen reflektierenden Strichgitters verallgemeinert worden. Das von diesen drei Verfassern behandelte Problem der anomalen Reflexion von optischen Strichgittern ist hier noch einmal aufgegriffen worden, weil alle bisherigen Betrachtungen in zweierlei Hinsicht ergänzungsbedürftig sind:

Die von Lord Rayleigh für den Fall der vollkommenen Reflexion gewonnenen Endformeln für die Intensitätsverteilung sind eine mit dem Gliede 2. Ordnung abgebrochene Taylor-Entwicklung der Intensitäten J_m (genauer der komplexen Amplituden a_m) der gebeugten Wellen nach steigenden Potenzen des durch (1, 03) eingeführten Parameters ϱ . Im Gliede 2. Ordnung jeder dieser Amplituden a_m treten in dem hier allein interessierenden Fall der Polarisierung $\mathfrak{H}^{(e)} = \mathfrak{H}_y^{(e)}$ lauter Nenner auf, die proportional $\sin \alpha_s$ ($s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) sind, und die beim Eintreten der Bedingung (1, 04') (d. h. $\sin \alpha_s = 0$) diese Taylor-Entwicklung divergent machen, so daß wohl verständlich ist, daß hier eine Anomalie im Intensitätsverlauf jedes Strahles eintreten wird. Für die exakte Berechnung der Intensitäten in der Nähe dieser Anomalie sind diese divergenten Reihen jedoch wertlos. — Im Fall der von Voigt und Fano behandelten nicht vollkommenen Reflexion treten in den Endformeln für die Amplituden der gebeugten Wellen zwar keine Nenner mehr auf, die beim Eintreten der Bedingung (1, 04) exakt Null werden. Doch bei gutem Reflexionsvermögen, wie es nach dem Vorangegangenen bei den Versuchen von Wood und Strong vorlag, werden diese Nenner immerhin noch so klein, die zugehörigen Glieder 2. Ordnung demnach so groß, daß die nach den Voigtschen bzw. Fanoschen Formeln errechneten Intensitäten der gebeugten Wellen größer ausfallen als die einfallende Intensität, was physikalisch sinnlos ist. Beim Eintreten der Bedingung (1, 04) sind demnach bei gutem Reflexionsvermögen auch die Voigtschen und Fanoschen Formeln für eine genaue Intensitätsberechnung wertlos. Das erste Ziel dieser Abhandlung ist daher, eine Methode zu entwickeln, mit Hilfe derer der Intensitätsverlauf aller Strahlen in der Nähe dieser Anomalie quantitativ genau berechnet werden kann. Dies wird in Abschnitt 3 geschehen. In den Abschnitten 4 und 5 werden die so erhaltenen Endformeln diskutiert und mit der Erfahrung verglichen werden.

Die zweite Ergänzung, der die Theorie der anomalen Reflexion von optischen Strichgittern bedarf, besteht in einer anschaulichen Erklärung

¹⁾ W. Voigt, Göttinger Nachrichten 1911, S. 40. — ²⁾ U. Fano, Ann. d. Phys. (5) 32, 393, 1938.

des Zustandekommens dieser Anomalien, insbesondere in einer Erörterung der Tatsache, wieso diese Anomalien nur bei der einen Polarisation ($\mathfrak{E}^{(e)}$ parallel zu den Gitterfurchen) auftreten, während sie bei der anderen Polarisation (Vektor $\mathfrak{E}^{(e)}$ der elektrischen Feldstärke parallel zu den Gitterfurchen) fehlen. Das zweite Ziel dieser Abhandlung ist, eine solche anschauliche Erklärung und somit einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Gitterbeugung im folgenden Abschnitt 2 zu geben. Es wird sich dort die schon von Wood ausgesprochene Vermutung bestätigen, daß die von ihm beobachteten hellen Banden durch *mehrfache Beugung* entstanden sind.

Schließlich werden im Abschnitt 5 die Woodschen Banden mit Intensitätsanomalien verglichen werden, die in anderen Gebieten der Physik bei der Gitterbeugung auftreten (Sternsche Dellen, Umweganregung, Kikuchi-Enveloppen).

2. Eine anschauliche Erklärung der Woodschen hellen Banden.

Es falle unter dem Winkel α eine ebene Welle der Wellenlänge λ auf ein vollkommen oder doch nahezu vollkommen reflektierendes Strichgitter der Gitterkonstanten a auf. Über die physikalische Natur dieser Welle sollen zunächst keine näheren Voraussetzungen gemacht werden. Nach dem Huygensschen Prinzip, das am einfachsten in der Fresnelschen Formulierung benutzt werde, sieht man jeden Punkt der von der einfallenden Welle getroffenen Gitteroberfläche als Ausgangspunkt einer Kugelwelle an und berechnet dann die Intensität der vom Gitter reflektierten Welle in einem beliebigen Punkt oberhalb des Gitters durch phasengetreue Superposition dieser Kugelwellen. Hierbei erkennt man dann, daß sich in den Richtungen (1, 02) diese vom Gitter ausgehenden Kugelwellen durch Interferenz verstärken, und daß in die übrigen Richtungen keine Intensität geht, wenn man sich auf den Fall eines unendlich langen Gitters spezialisiert.

Bei einem vollkommen reflektierenden Gitter ist dann im stationären Zustand die pro Zeiteinheit reflektierte Energie gleich der auf 1 normierten pro Zeiteinheit einfallenden Energie (*Energiesatz*). Der in eine beliebige reelle Richtung (1, 02) gehende Energiestrom ist 1. proportional seiner Intensität J_m , 2. proportional seiner Breite. Da die Breite nach Fig. 1 proportional $\sin \alpha_m$ ist, so verlangt der Energiesatz

$$\sin \alpha = \sum_{(m)} J_m \cdot \sin \alpha_m, \quad (2, 01)$$

wobei die Summation nur über die einigen wenigen reellen α_m zu erstrecken ist.

Würde man das Huygenssche Prinzip nun auch dazu benutzen, die Verteilung der abgebeugten Intensität auf die einzelnen Richtungen m zu berechnen, so ergäbe sich, daß in dem vorliegenden Fall der schwachen Wellung (kleiner ρ -Werte) die eigentlichen Beugungsbilder ($m \neq 0$) stets schwach sind und sich fast alle abgebeugte Intensität in der regulären Reflexionsrichtung ($m = 0$) wiederfindet, wie aus Stetigkeitsgründen zunächst auch zu erwarten ist. Intensitätsanomalien der in Abschnitt 1 erörterten Art könnten also bei dieser Huygens-Fresnelschen Vorstellung des Beugungsprozesses nicht auftreten. Bei dieser Betrachtungsweise ist jedoch außer acht gelassen worden, daß die längs des Gitters laufenden Teile der von jedem Gitterpunkt aus-

gehenden Kugelwellen sich nicht ungestört vom Gitter fortbewegen, sondern nochmals auf das Gitter auffallen. Es tritt *mehrfache Beugung* ein. Infolgedessen wird in einem beliebigen Gitterpunkt Q nicht nur durch

die primär einfallende Welle eine Schwingung erregt, sondern auch sekundär durch diese von allen anderen Gitterpunkten ausgehenden, längs des Gitters laufenden Teile von Kugelwellen. Es soll nun gezeigt werden, daß diese *Sekundärwellen*, die bei der Berechnung der Intensitätsverteilung nach dem Huygens-Fresnelschen Prinzip nicht berücksichtigt werden, die *Woodschen hellen Banden* verursachen. Wir wollen uns zu diesem Zweck einmal klarmachen, wie diese Sekundärwellen, die also im Gitterpunkt Q wie eine Störung der einfallenden Welle wirken, im Laufe der Zeit zustande kommen.

Es ist plausibel, daß diese Störungen der einfallenden Welle zunächst sehr klein sind und überhaupt nur dann berücksichtigt zu werden brauchen, wenn sie sich durch Interferenz verstärken. Wann tritt Verstärkung durch Interferenz ein? Wir fassen die einfallende Welle auf als ein Bündel kohärenter Parallelstrahlen und zeichnen in Fig. 2 nur solche Strahlen ein, die um je a entfernte Punkte A, A', A'', A''', \dots der Gitteroberfläche auftreffen. Da die von je zwei benachbarten Gitterpunkten A und A' ausgehenden, diese Störungen verursachenden Kugelwellen in einem beliebigen Gitterpunkt Q nur dann in Phase stehen, wenn die Strecke $AA' - AB = a - a \cos \alpha$ gleich einem ganzzahligen Vielfachen s der Wellenlänge ist, d. h. wenn zufolge (1, 02) für eine gewisse Nummer s der $\cos \alpha_s = \pm 1$ ist, also eine gebeugte Welle (s -ter Ordnung) das Gitter in tangentialer Richtung

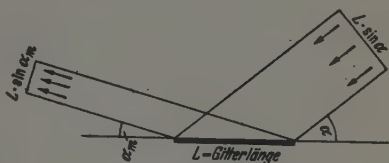


Fig. 1. Zur Herleitung von (2, 01).

verläßt, so braucht bei der im folgenden näher zu untersuchenden mehrfachen Beugung nur dieser Fall $\cos \alpha_s = \pm 1$ behandelt zu werden, in welchem die das Gitter in tangentialer Richtung verlassende ebene Welle gleichzeitig als Störung der einfallenden ebenen Welle zu zählen ist, und in welchem sowohl nach Wood als auch Rayleigh Intensitätsanomalien auftreten sollen. Die von allen Gitterpunkten A, A', A'', A''', \dots ausgehenden Teile von Kugelwellen superponieren sich dann im Gitterpunkt Q zu einer streifend

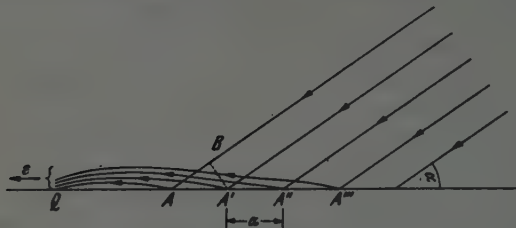


Fig. 2. Entstehung der tangential verlaufenden ebenen Welle bei einmaliger Beugung.

auf das Gitter auffallenden ebenen Welle, deren komplexe Amplitude ε ¹⁾ aus Stetigkeitsgründen wegen schwacher Wellung einen Absolutbetrag $\ll 1$ hat, genau wie man mittels des Huygens-Fresnelschen Prinzips berechnen könnte. Denn im Grenzfalle: Wellung = 0 (ebener Spiegel) müßte trivialerweise $\varepsilon = 0$ sein.

Wesentlich ist, daß über die Huygens-Fresnelsche Vorstellung des Beugungsprozesses hinaus diesen Punkt Q der Gitteroberfläche neben der

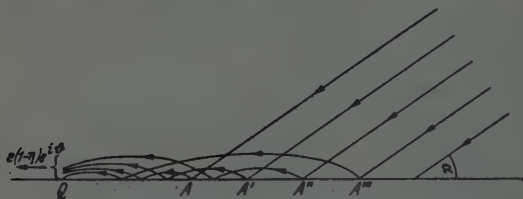


Fig. 3. Entstehung der tangential verlaufenden ebenen Welle bei zweimaliger Beugung.

ursprünglich einfallenden Welle nicht nur alle diese einmal gebeugten Wellen erreichen, die sich insgesamt zu der oben betrachteten ebenen Welle

¹⁾ Unter komplexer Amplitude versteht man bekanntlich eine komplexe Zahl, deren Absolutbetrag gleich dem Absolutbetrag der Schwingungsamplitude und deren Arcus gleich der Phasenverschiebung der Schwingung gegenüber einer willkürlichen Nullage ist.

der komplexen Amplitude ε superponierten, sondern auch alle zweimal gebeugten Wellen, die dadurch entstanden sind, daß die von allen Gitterpunkten A, A', A'', A''', \dots ausgehenden gebeugten Wellen schon einmal auf das Gitter aufgefallen sind, ehe sie den Punkt Q erreichten. Die Gesamtheit dieser den Punkt Q nach zweimaliger Beugung erreichenden Kugelwellen kann man sich nun auch dadurch entstanden denken, daß die Gesamtheit aller einmal gebeugten Wellen, d. h. die oben betrachtete in tangentialer Richtung laufende ebene Welle der Amplitude ε noch einmal auf das Gitter auffällt und von ihm nochmals gebeugt wird.

An sich geschieht diese Beugung in alle Fraunhoferschen Beugungsrichtungen (1, 02). Wegen der schwachen Wellung des Gitters wird diese streifend einfallende ebene Welle der Amplitude ε jedoch fast ausschließlich in diejenige Richtung gebeugt, in die sie beim Fehlen jeglicher Wellung des Gitters nach der geometrischen Optik reflektiert werden würde, also wieder in tangentialer Richtung, während die von dieser Welle in die übrigen Beugungsrichtungen $m \neq s$ gebeugten Intensitäten zunächst als klein von höherer Ordnung vernachlässigt werden. Daher ist nach Energiesatz der Amplitudenbetrag dieser nunmehr zweiten zusätzlich streifend auf das Gitter auffallenden ebenen Welle nur unwesentlich kleiner als $|\varepsilon|$, hat also die Form $|\varepsilon| (1 - \eta)$, wobei η eine positive reelle Zahl $\ll 1$ ist. Da im Allgemeinen bei der Reflexion einer Welle an einer Fläche ein Phasensprung ϑ auftritt, so ist demnach die komplexe Amplitude dieser zweiten auf das Gitter streifend auffallenden ebenen Welle $\varepsilon(1 - \eta) e^{i\vartheta}$, so daß nunmehr die streifend auf das Gitter auffallende ebene Zusatzwelle die komplexe Amplitude $\varepsilon + \varepsilon(1 - \eta) e^{i\vartheta}$ besitzt; denn zwei Schwingungen werden phasengetreu superponiert, indem man ihre komplexen Amplituden addiert.

Entsprechend erreichen den Punkt Q der Gitteroberfläche neben diesen soeben betrachteten ein- und zweimal gebeugten Wellen auch alle dreimal gebeugten Wellen, die man sich entsprechend durch nochmalige Beugung aller zweimal gebeugten Wellen entstanden denkt, d. h. dadurch, daß die ebene Welle der komplexen Amplitude $\varepsilon(1 - \eta) e^{i\vartheta}$ noch einmal auf das Gitter auffällt und mit merklicher Amplitude $\varepsilon(1 - \eta) e^{i\vartheta} \cdot (1 - \eta) e^{i\vartheta} = \varepsilon(1 - \eta)^2 e^{2i\vartheta}$ nur wieder in tangentialer Richtung gebeugt wird, so daß bei Berücksichtigung auch der dreimal gebeugten Wellen die auf das Gitter streifend auffallende ebene Zusatzwelle die komplexe Amplitude $\varepsilon + \varepsilon(1 - \eta) e^{i\vartheta} + \varepsilon(1 - \eta)^2 e^{2i\vartheta}$ besitzt. In Fortführung dieses Verfahrens ergibt sich somit, daß bei Berücksichtigung beliebiger Anzahl von Beugungen die in dem sich schließlich einstellenden stationären Zustand

auf das Gitter streifend auffallende und somit auch das Gitter in tangentialer Richtung verlassende ebene Welle die komplexe Amplitude

$$a_s = \varepsilon \sum_{v=0}^{\infty} (1 - \eta)^v e^{i v \vartheta} = \frac{\varepsilon}{1 - (1 - \eta) e^{i \vartheta}} \quad (2, 02)$$

besitzt.

Wegen $|\varepsilon| \ll 1$, $\eta \ll 1$ ist $|a_s| \ll 1$ mit Ausnahme des Falles, daß der Phasensprung $\vartheta = 0$ ist. Dann wird $a_s = \varepsilon/\eta$. Dieser Quotient zweier sehr kleinen Größen fällt $\gg 1$ aus, wie die Rechnung des Abschnitts 3 zeigen wird. *In diesem Falle $\vartheta = 0$ erfährt der das Gitter in tangentialer Richtung verlassende Strahl eine anomale Intensitätsanreicherung. Diese anomale Intensitätsanreicherung des Strahles s wird also dadurch hervorgerufen, daß alle diese verschieden oft gebeugten, intensitätsarmen in tangentialer Richtung verlaufenden ebenen Wellen ε , $\varepsilon(1 - \eta)e^{i\vartheta}$, ... im Falle $\vartheta = 0$ in Phase stehen.* Wesentlich ist, daß das Auftreten der Anomalie an die Bedingung $\vartheta = 0$ gebunden ist.

Während bisher die Energie, die jede dieser intensitätsarmen, streifend auf das Gitter auffallenden Wellen ε , $\varepsilon(1 - \eta)e^{i\vartheta}$, ... in die übrigen Richtungen ($m \neq s$) abbeugte, als klein von höherer Ordnung vernachlässigt wurde, darf in dem Fall der anomalen Intensitätsanreicherung die Ausstrahlung der auf das Gitter streifend auffallenden Gesamtwellen (2, 02) in die übrigen Richtungen $m \neq s$ nicht mehr vernachlässigt werden. Denn die Ausstrahlung des Strahles s in eine andere Richtung m ist 1. proportional der Amplitude a_s des Strahles s , 2. proportional der Koppelung der beiden Strahlen s und m , die hier durch die Furchung des Gitters geschieht. Wegen schwacher Wellung ist die Koppelung proportional ε , die Ausstrahlung also von der Größenordnung $\varepsilon \cdot a_s$. Im allgemeinen ($|a_s|$ nicht $\gg 1$) ist diese Ausstrahlung klein und durfte vernachlässigt werden. In dem hier besonders betrachteten Spezialfall $|a_s| \gg 1$ ist diese Ausstrahlung $\varepsilon \cdot a_s$ von s nach m jedoch von der Größenordnung 1, wie die genaue Rechnung des Abschnitts 3 ergeben wird. Dies bewirkt, daß der Strahl s im Falle der anomalen Intensitätsanreicherung in alle anderen Richtungen m eine Welle von der Größenordnung 1 abbeugt, die im Falle der Optik von Wood als helle Bande in den eigentlichen Beugungsspektren beobachtet wurde. Die Ausstrahlung des Strahles s in die reguläre Reflexionsrichtung ($m = 0$) geschieht derartig, daß die hierin abgebeugte Welle gegenüber der von der einfallenden Welle direkt abgebeugten Welle (vom Amplitudenbetrag ~ 1) um π phasenverschoben ist und daher die entsprechende Schwächung dieses Strahles hervorruft, die als dunkle Bande („Delle“) beobachtet wurde¹⁾.

¹⁾ Vgl. S. 531, letzter Absatz.

so daß auch jetzt der Energiesatz (2, 01) erfüllt bleibt. Beim Eintreten der Bedingung (1, 04) werden also die Strahlen $m \neq 0$, s auf dem Umwege über Strahl s angeregt.

In Anwendung dieser Betrachtungen auf die Optik, also auf elektromagnetische Wellen, kann der Phasensprung ϑ , von dessen Größe das Auftreten der Anomalien entscheidend abhängt, im Falle der vollkommenen Reflexion nur die Werte π oder 0 annehmen, wenn man sich auf die beiden Hauptfälle beschränkt, daß entweder der Vektor der elektrischen Feldstärke oder der Vektor der magnetischen Feldstärke der einfallenden Welle die Richtung der Gitterfurchen hat. Im 1. Fall ($\mathfrak{E}^{(e)} = \mathfrak{E}_y^{(e)}$) wird nämlich der Vektor der einfallenden elektrischen Welle in sehr einfacher Weise vom Gitter reflektiert, nämlich so, daß der Vektor der elektrischen Feldstärke jeder der in die einzelnen Beugungsrichtungen (1, 02) gehenden elektrischen Wellen parallel den Gitterfurchen steht und so, daß die durch Superposition von einfallender und am Gitter reflektierten elektrischen Welle am vollkommen reflektierenden Gitter einen Schwingungsknoten hat ($\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^{(e)} + \mathfrak{E}^{(r)} = \{\mathfrak{E}^{(e)} + \mathfrak{E}^{(r)}\}_y = 0$), so daß hier bei der Reflexion ein Phasensprung von π auftritt. In diesem Falle liefert somit die Theorie in Übereinstimmung mit dem Experiment keinerlei Intensitätsanomalien. Die Art, in der die magnetische Feldstärke reflektiert wird, interessiert bei dieser Polarisation der einfallenden Welle nicht näher, da nach der Maxwell-Theorie die Intensität der gebeugten Wellen allein schon durch die Angabe von \mathfrak{E} bestimmt ist. — Im 2. Falle ($\mathfrak{H}^{(e)} = \mathfrak{H}_y^{(e)}$) ist umgekehrt der Vektor der magnetischen Feldstärke jeder der in die einzelnen Beugungsrichtungen (1, 02) gehenden magnetischen Wellen parallel zu den Gitterfurchen, und da bei vollkommener Reflexion bekanntlich die durch Superposition von einfallender und am Gitter reflektierten magnetischen Welle entstandene magnetische Gesamtwellen am Gitter einen Schwingungsbauch hat

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial n} = \frac{\partial \mathfrak{H}^{(e)}}{\partial n} + \frac{\partial \mathfrak{H}^{(r)}}{\partial n} = \left\{ \frac{\partial \mathfrak{H}^{(e)}}{\partial n} + \frac{\partial \mathfrak{H}^{(r)}}{\partial n} \right\}_y = 0 \right),$$

so tritt bei der Reflexion der magnetischen Welle am Gitter kein Phasensprung auf ($\vartheta = 0$). Da vorstehend gezeigt wurde, daß nur in diesem Falle ($\vartheta = 0$ mit Zusatzbedingung $\cos \alpha_s = \pm 1$) die geschilderten Intensitätsanomalien auftreten können, so ist hiermit gezeigt, warum im optischen Falle nur bei der einen Polarisation ($\mathfrak{H}^{(e)} = \mathfrak{H}_y^{(e)}$) Intensitätsanomalien auftreten können. Die Bedingung $\mathfrak{H}^{(e)} = \mathfrak{H}_y^{(e)}$ ist also mit der Bedingung $\vartheta = 0$ identisch. Daher stimmt die hier gebrachte anschauliche Theorie in Anwendung auf die Optik mit den rechnerischen Ergebnissen von Rayleigh und den experimentellen Ergebnissen von Wood und Strong überein.

Der Gedanke, daß diese Intensitätsanomalien durch mehrfache Beugung entstehen, stammt von Wood. Er ging jedoch nicht, wie es hier geschieht, näher auf die Einzelheiten des Beugungsprozesses ein, und konnte daher insbesondere keine anschauliche Erklärung dafür geben, warum diese Anomalien nur bei der einen Polarisierung auftreten. Auch Fano geht in seinen *anschaulichen* Erklärungen nicht über Wood hinaus.

Wie in den Formeln (3, 32), (3, 54) des Abschnitts 3 gezeigt werden wird, entstehen die Woodschen hellen Banden nicht genau an der Stelle $\cos \alpha_s = \pm 1$, sondern sie sind in den einzelnen Spektren etwas nach rot verschoben und zwar desto mehr 1. je stärker die Fläche (1, 01) gewellt ist, 2. je schlechter ihr Reflexionsvermögen ist. Deshalb stand in (1, 04') kein Gleichheits-, sondern ein Ungefährzeichen. Nur im Limes: Wellung gegen Null und Reflexionsvermögen gegen unendlich würden die hellen Banden genau an der Stelle $\cos \alpha_s = \pm 1$ entstehen. Man kann sich diese Verschiebungen dadurch plausibel machen, daß man den in diesem Abschnitt 2 geschilderten Vorgang als gekoppelte Schwingungen mit geringer Dämpfung zwischen Strahl s und den Strahlen m auffaßt. Die Koppelung ist proportional der Wellung der Fläche (1, 01) und die Dämpfung proportional der vom Gitter infolge nicht vollkommener Reflexion verschluckten Energie. Der Fall $\vartheta = 0$ (In Phase-Stehen unendlich vieler Wellen) ist dann ein Resonanzfall. Die Lage der Resonanzstelle (helle Bande) bei einer solchen gekoppelten Schwingung ist dann bekanntlich gegenüber dem Fall Koppelung gegen Null und Dämpfung gegen Null um so mehr verschoben, je größer die Dämpfung und je größer die Koppelung ist. In (3, 54) wird die genaue Lage der soeben geschilderten Anomalien als Funktion der Wellung und des Reflexionsvermögens des Gittermaterials angegeben und im 2. Teile von Abschnitt 4 ausführlich diskutiert werden. In der Praxis liegen dadurch die Anomalien merklich von der Stelle $\cos \alpha_s = \pm 1$ entfernt.

Im Anschluß an die obigen Betrachtungen sei es gestattet, noch auf einen Sachverhalt hinzuweisen, der zwar restlos von Wood und Fano¹⁾ geklärt ist, der jedoch zur Abrundung des hier gegebenen Gesamtbildes der anomalen Reflexionsvorgänge dienen wird. In der Nähe jeder der hellen Woodschen Banden, deren Lage in (1, 04') durch das *Ungefährzeichen* angegeben wurde, ist von Wood und Strong in allen Spektren eine 2. *Sorte von Anomalien (scharfe Kante)* beobachtet worden, für deren Lage in (1, 04') das *Gleichheitszeichen* gilt („Rayleighsche Wellenlänge“). Diese scharfen Kanten sind durch die unendlich große spektrale Dispersion des s -ten

¹⁾ Näheres hierzu siehe in der auf S. 533 zitierten Arbeit von U. Fano, S. 409.

Spektrums in der Nähe des tangentialen Austritts bedingt, wie jetzt gezeigt werden wird: Das m -te Spektrum gibt bekanntlich die Intensität des Strahles m bei festem Einfallswinkel α als Funktion der Wellenlänge λ an: $J_m = J_m(\lambda)$. Da nach dem Vorangegangenen beim Eintreten der Bedingung (1, 04) der Strahl m seine Energie auf dem Umwege über Strahl s erhält, so könnte die Intensität J_m beim Eintreten der Bedingung (1, 04) anstatt als Funktion von λ auch als Funktion der physikalischen Parameter des Strahles s , z. B. als Funktion seines Austrittswinkels α_s , aufgefaßt werden: $J_m = J_m(\alpha_s)$. Die Größen λ und α_s sind durch (1, 02) verknüpft. (Index m durch s ersetzen.) Durch Differentiation von (1, 02) bei festem Einfallswinkel α erhält man

$$\frac{d\alpha_s}{d\lambda} = -\frac{s}{a \cdot \sin \alpha_s}. \quad (2, 03)$$

Berechnet man nun die beobachtete Änderung $dJ_m/d\lambda$, so ist nach (2, 03):

$$\frac{dJ_m}{d\lambda} = \frac{dJ_m}{d\alpha_s} \cdot \frac{d\alpha_s}{d\lambda} = -\frac{dJ_m}{d\alpha_s} \cdot \frac{s}{a \sin \alpha_s}.$$

Dieser Ausdruck wird für $\alpha_s = 0, \pi$, also bei der Rayleighschen Wellenlänge unendlich und verursacht die bei $\alpha_s = 0, \pi$ in jedem Spektrum beobachtete scharfe Kante.

3. Berechnung der Intensitätsverteilung.

a) *Vollkommene Reflexion.* Nachdem in den Abschnitten 1 und 2 das Wesen der Woodschen Intensitätsanomalien auf anschaulichem Wege erläutert worden ist, sollen jetzt diese Betrachtungen durch Rechnungen gestützt und der genaue Intensitätsverlauf in der Nähe dieser Anomalien berechnet werden. Es sei ψ die Fourier-Komponente des parallel zu den Gitterfurchen polarisierten Magnetfeldes $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_y$, das durch Superposition von einfallender und an der Fläche (1, 01) vollkommen reflektierter magnetischen Welle entstanden ist. Nennt man $\lambda = 2\pi/k$ die Wellenlänge der einfallenden Welle, und bezeichnet man mit $\partial\psi/\partial n$ die Ableitung von ψ in Richtung der Normalen der Fläche (1, 01), so genügt ψ nach Lord Rayleigh der Differentialgleichung

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0 \quad (3, 01)$$

mit Nebenbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \frac{\partial \psi}{\partial n} &= f_x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{d. h. Schwingungsbauch}) \text{ für } \\ & z = f(x), \text{ wobei } f(x) \text{ periodisch mit der Periode } a \text{ ist,} \end{aligned} \right\} \quad (3, 02 \text{ a})$$

$$\left. \begin{aligned} \text{b) } \psi &\text{ enthält nur eine auf 1 normierte einfallende ebene} \\ &\text{Welle.} \end{aligned} \right\} \quad (3, 02 \text{ b})$$

7 Lösung von (3,01) macht man nach Lord Rayleigh mit unbekannten Koeffizienten a_m den Ansatz

$$\psi = e^{i(k_x x - k_0 z)} + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a} m\right)x + k_m z\right\}} \quad (3, 03)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} k_x &= k \cdot \cos \alpha, & k_0 &= k \cdot \sin \alpha, & k &= \frac{2\pi}{\lambda}, \\ k_m &= \sqrt{k_0^2 - \frac{4\pi}{a} m k_x - \left(\frac{2\pi}{a} m\right)^2} = k \cdot \sin \alpha_m. \end{aligned} \right\} \quad (3, 04)$$

Durch Ausdifferenzieren von (3, 03) unter Beachtung von (3, 04) weist man nach, daß (3,03) tatsächlich die Differentialgleichung (3, 01) befriedigt.

Der Ansatz (3, 03), (3, 04) sagt aus, daß die unter dem Winkel α mit Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ und Amplitude 1 einfallende ebene Welle vom Gitter in Form von einzelnen ebenen Wellen nur in die Fraunhoferschen Beugungsrichtungen (1, 02) reflektiert wird. Das Ziel dieses Abschnitts ist die Berechnung der unbekannten Beugungsamplituden a_m der in diese Richtungen gehenden Wellen. Im Ansatz (3, 03) wurden auch diejenigen Richtungen mitgezählt, deren Indizes $|m|$ so groß sind, daß der zufolge (1, 02) zugehörige $\cos \alpha_m$ absolut größer als 1 (d. h. das zugehörige $k_m^2 < 0$) ausfällt. Diesen Richtungen entsprechen inhomogene, in z -Richtung exponentiell abklingende Wellen. Die Intensitäten $J_m = a_m a_m^*$ der in den reellen Beugungsrichtungen ($k_m^2 > 0$) verlaufenden Wellen genügen dem Energiesatz (2, 01), welcher in der hier benutzten Bezeichnungsweise die Form

$$\sum_{(\text{reelle } k_m)} a_m a_m^* k_m = k_0 \quad (3, 05)$$

annimmt. Die Beziehung (3, 05) läßt sich außer auf dem anschaulichen Wege des Abschnitts 2 auch auf analytisch strengem Wege mit Hilfe von (3, 01), (3, 02), (3, 03) unter Benutzung des Greenschen Satzes gewinnen. Auf diese Herleitung soll indessen hier aus Gründen der Raumersparnis verzichtet werden.

Für die gesuchten Amplituden a_m erhält man durch Einsetzen von (3, 03) in (3, 02a) genau wie Lord Rayleigh die Bestimmungsgleichung

$$0 = (k_x f_x + k_0) e^{i(k_x x - k_0 f)} + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m \left\{ \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m\right) f_x - k_m \right\} \cdot e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a} m\right)x + k_m f\right\}}. \quad (3, 06)$$

Führt man hier mittels $\frac{2\pi}{a} x = \xi$ eine neue dimensionslose Variable ξ ein und nennt ferner

$$f(\xi) =: f\left(\frac{a}{2\pi} \xi\right) = F(\xi), \quad F_\xi = \frac{dF}{d\xi}, \quad (3, 07)$$

so erhält man nach Division durch $e^{ik_x x}$ an Stelle von (3, 06) die Gleichung

$$0 = - \left(k_0 + \frac{2\pi'}{a} k_x F_\xi \right) e^{-ik_0 F} + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m \left[k_m - \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) \cdot F_\xi \right] e^{i(m\xi + k_m F)}. \quad (3, 08)$$

Da $f(x)$ die Periode a hatte, so hat die durch (3, 07) eingeführte Funktion $F(\xi)$ die Periode 2π ; und somit hat auch die rechte Seite von (3, 08) die Periode 2π .

Die in der folgenden Rechnung fortgesetzt benutzte Fourier-Entwicklung von $F(\xi)$ möge lauten:

$$F(\xi) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} b_\mu e^{i\mu\xi}, \quad b_\mu = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\xi) e^{-i\mu\xi} d\xi. \quad (3, 09)$$

Da $F(\xi)$ reell ist, so muß

$$b_\mu = b_{-\mu}^* \quad (3, 10)$$

sein. Durch passende Wahl des Koordinatenanfangspunktes kann stets

$$b_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\xi) \cdot d\xi = 0 \quad (3, 11)$$

erreicht werden:

Die Rayleighsche Methode zur Berechnung der a_m besteht darin, daß die a_m in (3, 08) als reine Funktionen der durch (3, 09) eingeführten Fourier-Koeffizienten b_μ aufgefaßt werden. Da man im Grenzfalle des Verschwindens aller b_μ [$\rightarrow F(\xi) \equiv 0$] erhält:

$$a_m(0) = \delta_m^0 = \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq 0, \\ 1 & \text{für } m = 0, \end{cases} \quad (3, 12)$$

so entwickelt Lord Rayleigh die a_m unter Benutzung von (3, 09) als nullter Näherung nach steigenden Potenzen aller b_μ [oder was auf dasselbe hinauskommt nach steigenden Potenzen des durch (1, 03) eingeführten Parameters ϱ] und erhält in erster Näherung

$$a_m^{(1)} = \frac{2i b_m}{k_m} \cdot \left[k_x \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) - k^2 \right] (m \neq 0); \quad a_0^{(1)} = 1. \quad (3, 13)$$

Sieht man vom Falle $k_m \sim 0$ ab, so sind die $a_m^{(1)}$ von der Größenordnung $b_m \cdot k$ ($m \neq 0$). Da $b_\mu \sim$ Furchentiefe ist, so sind die $|a_m^{(1)}|$ ($m \neq 0$) klein gegen 1, falls die Furchentiefe des Gitters klein gegen die Wellenlänge ist, wie in dieser Arbeit stets vorausgesetzt wird.

Leider treten in dem hier nicht mehr hingeschriebenen Entwicklungsgliede zweiter Ordnung jeder der Amplituden a_m die Größen k_s ($s = 0$,

$\pm 1, \pm 2, \dots$) als Faktoren im Nenner auf und machen somit diese Rayleighsche Taylor-Entwicklung jeder Amplitude a_m divergent und daher für eine genaue Intensitätsberechnung wertlos, wenn eines der $k_s = k \cdot \sin \alpha_s$ ungefähr Null ist, d. h. wenn der Strahl s -ter Ordnung das Gitter in tangentialer Richtung verläßt.

Um die a_m auch in diesem besonders interessierenden und von Lord Rayleigh quantitativ nicht behandelten Fall zu berechnen, multipliziere man die Gleichung (3, 08) nacheinander mit den Funktionen $e^{-i(v\xi + k_v F)}$ ($v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) und integriere jede dieser so erhaltenen Gleichungen über ξ von 0 bis 2π . Dann erhält man das folgende System von unendlich vielen linearen Gleichungen für die unendlich vielen Unbekannten a_m :

$$0 = - \int_0^{2\pi} \left(k_0 + \frac{2\pi}{a} k_x F_\xi \right) \cdot e^{-i[v\xi + (k_0 + k_v) F]} \cdot d\xi + \\ + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m \int_0^{2\pi} \left[k_m - \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) F_\xi \right] \cdot e^{i[(m-v)\xi + (k_m - k_v) F]} \cdot d\xi. \quad (3, 14)$$

Da allgemein für ganzzahliges μ und beliebige Konstante v_0

$$\int_0^{2\pi} F_\xi \cdot e^{i(\mu\xi + v_0 F)} \cdot d\xi = \frac{1}{i v_0} \int_0^{2\pi} e^{i\mu\xi} \cdot \frac{d}{d\xi} e^{i v_0 F} \cdot d\xi = - \frac{\mu}{v_0} \int_0^{2\pi} e^{i(\mu\xi + v_0 F)} \cdot d\xi$$

ist, so lassen sich die in (3, 14) mit F_ξ behafteten Integrale in Integrale verwandeln, in denen F_ξ nicht mehr als Faktor auftritt. Dann nimmt, nachdem die Summationsindizes m und v vertauscht werden, das lineare Gleichungssystem (3, 14) die folgende Form an:

$$B_m = \sum_{v=-\infty}^{+\infty} a_v A_{v,m}, \quad (3, 15)$$

mit

$$B_m = \left[k_0 - \frac{2\pi}{a} k_x \frac{m}{k_0 + k_m} \right] \cdot \int_0^{2\pi} e^{-i[m\xi + (k_0 + k_m) F]} \cdot d\xi, \quad (3, 16)$$

$$A_{v,m} = \left[k_v + \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} v \right) \frac{v - m}{k_v - k_m} \right] \cdot \int_0^{2\pi} e^{i[(v-m)\xi + (k_v - k_m) F]} \cdot d\xi. \quad (3, 17)$$

Man fasse in (3, 16), (3, 17) die B_m und $A_{v,m}$ als reine Funktionen der Fourier-Koeffizienten b_μ der Funktion $F(\xi)$ auf und denke sie sich in eine

Taylor-Reihe nach Potenzen der b_μ entwickelt. Da es umständlich ist, nach den unendlich vielen b_μ zu entwickeln, so wird diese Taylor-Entwicklung folgendermaßen durchgeführt: Es sei ϱ ein von ξ unabhängiger Parameter. Man ersetze dann in allen Formeln $F(\xi)$ durch $\varrho \cdot F(\xi)$ und fasse dann in den so modifizierten Formeln (3, 15), (3, 16), (3, 17) die a_ν , $A_{\nu m}$, B_m als reine Funktionen dieses einen Parameters ϱ auf, entwickle jede dieser Größen nach steigenden Potenzen von ϱ und setze zum Schluß wieder $\varrho = 1$. Dieses Verfahren liefert dasselbe Ergebnis wie die umständlichere Taylor-Entwicklung nach den unendlich vielen b_μ . Wird wegen schwacher Wellung (d. h. $|b_\mu k| \ll 1$) nur das Glied der niedrigst auftretenden Potenz in den b_μ (bzw. ϱ) berücksichtigt, so gehen die Ausdrücke (3, 16), (3, 17) über in

$$B_m = \left[k_0 - \frac{2\pi}{a} k_x \frac{m}{k_0 + k_m} \right] \cdot \int_0^{2\pi} e^{-im\xi} [1 - i(k_0 + k_m)F] \cdot d\xi,$$

$$A_{\nu m} = \left[k_\nu + \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} \nu \right) \frac{\nu - m}{k_\nu - k_m} \right] \cdot \int_0^{2\pi} e^{i(\nu - m)\xi} [1 + i(k_\nu - k_m)F] \cdot d\xi.$$

Hieraus ergibt sich unter Benutzung von (3, 09):

$$\left. \begin{aligned} B_m &= -2\pi i b_m \left[k_0^2 + k_0 k_m - \frac{2\pi}{a} k_x \cdot m \right] \quad (m \neq 0), \\ B_0 &= 2\pi k_0, \\ A_{\nu m} &= 2\pi i b_{m-\nu} \left[k_\nu^2 - k_\nu k_m + \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} \nu \right) (\nu - m) \right] \quad (\nu \neq m), \\ A_{\nu \nu} &= 2\pi k_\nu. \end{aligned} \right\} \quad (3, 18)$$

In nullter Näherung sind also nur B_0 und $A_{\nu \nu}$ von Null verschieden. Man fasse auch in (3, 15) unter Beachtung von (3, 16), (3, 17) die gesuchten a_m als Funktionen der b_μ auf. Da in nullter Näherung $a_m(0) = \delta_m^0$ ist, so könnte man aus dem Gleichungssystem (3, 15) die a_m nach steigenden Potenzen der b_μ entwickeln. Dann erhielte man jedoch genau wieder die Rayleighschen Formeln, die bei Berücksichtigung nur der in den b_μ linearen Glieder in (3, 13) angegeben wurden, und die in der 2. Näherung divergieren, wenn eines der $k_\nu \sim 0$ ist. Diese divergenten Reihen ließen sich jedoch jetzt dadurch vermeiden, daß man jedes einzelne a_m nicht mehr nach Taylor entwickelt, sondern jedes einzelne a_m sich aus (3, 15) mittels der in der Theorie der linearen Gleichungen hergeleiteten Cramerschen Regel als Quotient zweier Determinanten berechnet, die Funktionen der aus (3, 16), (3, 17) zu entnehmenden Koeffizienten B_m und $A_{\nu m}$ des Gleichungs-

systems (3, 15) sind. Da die A_m und B_m ihrerseits Funktionen der b_μ sind, so ist jede dieser beiden Determinanten eine Funktion der b_μ und kann in eine (wegen schwacher Wellung etwa mit dem quadratischen Gliede abgebrochene) Taylor-Reihe nach Potenzen der b_μ entwickelt werden. Somit hätte man jedes a_m als Quotient zweier Funktionen der b_μ dargestellt, von denen jede einzelne Funktion nach Potenzen der b_μ entwickelt ist. Es zeigt sich dann, daß keine dieser beiden Determinanten ∞ werden kann, daß aber die Nennerdeterminante im Falle, daß eines der $k_s \sim 0$ ist, bei dem hier stets vorliegenden Fall kleiner b_μ ($|b_\mu k| \ll 1$) sehr klein, aber $\neq 0$ wird, so daß man somit die a_m auf strengem Wege auch in der Nähe von $k_s = 0$ berechnen könnte. Da es sich jedoch um unendlichreihige Determinanten handelt, so ist diese Rechnung sehr umständlich und soll hier nicht durchgeführt werden. Statt dessen soll jetzt ein Weg zur Lösung des Gleichungssystems (3, 15) beschrritten werden, der bedeutend einfacher ist und bei schwacher Wellung¹⁾ im Falle $k_s \sim 0$ genau dasselbe Resultat liefert. Wir beschränken uns zu dem Zwecke auf den einzig noch interessierenden Fall, daß eines der $k_s \sim 0$ ist, daß also

$$k_s^2 = k_0^2 - \frac{4\pi}{a} \cdot s k_x - \left(\frac{2\pi}{a} s\right)^2 = k^2 - \left(k_x + \frac{2\pi}{a} s\right)^2 \sim 0. \quad (3, 19)$$

Genauer soll hierunter verstanden werden, daß

$$\left. \begin{array}{l} k_s/k \text{ von der Größenordnung der in } b \text{ quadratisch kleinen} \\ \text{Glieder } (bk)^2 \text{ oder kleiner ist,} \end{array} \right\} (3, 20)$$

wenn b die Furchentiefe, also von der Größenordnung der größten der Fourier-Koeffizienten b_μ aus (3, 09) ist. Dann löse man das Gleichungssystem (3, 15) unter der zunächst unbewiesenen Annahme, daß

$$\left. \begin{array}{l} a_m \text{ von der Größenordnung 1 für } m \neq s \text{ und} \\ a_s \text{ von der Größenordnung } 1/(bk) \geq 1 \end{array} \right\} (3, 21)$$

¹⁾ Auch die für den Fall $k_s \neq \sim 0$ gültigen Rayleighschen Formeln, die in 1. Näherung in (3, 13) angegeben wurden, dürfen nur dann mit der 1. bzw. hier nicht mehr hingeschriebenen 2. Näherung abgebrochen werden, wenn das Gitter schwach gewellt ist ($bk \ll 1$). Bei stärkerer Wellung müßte man bei dem Rayleighschen Verfahren sehr viele höhere Näherungen mit berücksichtigen, die eine ganz unübersichtliche Gestalt besitzen und deshalb für praktische Zwecke wertlos sind. Daher schränkt die in dieser Arbeit stets gemachte Voraussetzung der schwachen Wellung den Gültigkeitsbereich der Betrachtungen nicht weiter ein, als der Gültigkeitsbereich der Rayleighschen Formeln (für $k_s \neq \sim 0$) beträgt.

ist. Nach (3, 18) ist dann

$$\left. \begin{aligned} B_m/k & \text{ von der Größenordnung } bk \ll 1 \ (m \neq 0); \\ B_0/k & \text{ von der Größenordnung } 1, \text{ wenn vom Falle streifender} \\ & \text{Inzidenz } (k_0 \sim 0) \text{ abgesehen wird;} \\ A_{vm}/k & \text{ von der Größenordnung } bk \ll 1 \ (m \neq v); \\ A_{vv}/k & \text{ von der Größenordnung } 1 \text{ f\"ur } v \neq s; \\ A_{ss}/k & \text{ von der Größenordnung } (bk)^2 \ll 1. \end{aligned} \right\} \quad (3, 22)$$

Die vorletzte Aussage (3, 22) ist nur dann richtig, wenn nicht noch ein zweites $k_v \sim 0$ mit $v \neq s$ ist. Dieser Sonderfall soll bei der Rechnung ausgeschlossen werden. Denkt man sich (3, 20), (3, 21), (3, 22) in (3, 15) eingesetzt und behält von jeder Gleichung des Systems (3, 15) wegen $bk \ll 1$ nur die Glieder der niedrigst auftretenden Potenz in bk bei, so reduziert sich das System (3, 15) auf

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= a_0 A_{00} + a_s A_{s0}, \\ 0 &= a_m A_{mm} + a_s A_{sm} \quad (m \neq s, 0), \\ B_s &= \sum_{(v)} a_v A_{vs}. \end{aligned} \right\} \quad (3, 23)$$

Die Lösung dieses reduzierten Gleichungssystems (3, 23) kann unmittelbar angegeben werden: Drückt man nämlich mit Hilfe der ersten beiden Gleichungen (3, 23) die a_m ($m \neq s$) durch a_s aus und setzt diese Werte in die letzte Gleichung ein, so erhält man den folgenden Wert für a_s :

$$a_s = \frac{B_s - \frac{B_0 \cdot A_{0s}}{A_{00}}}{A_{ss} - \sum_{(v \neq s)} \frac{A_{vs} \cdot A_{sv}}{A_{vv}}} \quad (3, 24)$$

Durch Einsetzen von (3, 24) in die ersten beiden Gleichungen (3, 23) ergibt sich dann sofort

$$a_m = -\frac{A_{sm}}{A_{mm}} \cdot \frac{B_s - \frac{B_0 \cdot A_{0s}}{A_{00}}}{A_{ss} - \sum_{(v \neq s)} \frac{A_{vs} \cdot A_{sv}}{A_{vv}}} \quad (m \neq 0, s), \quad (3, 25)$$

$$a_0 = \frac{B_0}{A_{00}} - \frac{A_{s0}}{A_{00}} \cdot \frac{B_s - \frac{B_0 \cdot A_{0s}}{A_{00}}}{A_{ss} - \sum_{(v \neq s)} \frac{A_{vs} \cdot A_{sv}}{A_{vv}}} \quad (3, 26)$$

Unter Benutzung der Nebenbedingung (3, 19) vereinfachen sich bei schwacher Wellung die in (3, 18) angegebenen Größen $A_{\nu m}$ und B_m folgendermaßen:

$$\left. \begin{aligned} A_{\nu s} &= \frac{(2\pi)^2 i}{a} b_{s-\nu} k \cdot (s - \nu) \quad (\nu \neq s), \\ A_{s\nu} &= -\frac{(2\pi)^2 i}{a} b_{\nu-s} k \cdot (\nu - s) \quad (\nu \neq s), \\ B_s &= -\frac{(2\pi)^2 i}{a} b_s k \cdot s \quad (s \neq 0). \end{aligned} \right\} \quad (3, 27)^1$$

Ferner ist nach wie vor bei schwacher Wellung zufolge (3, 18):

$$B_0 = 2\pi k_0, \quad A_{i\nu} = 2\pi k_\nu. \quad (3, 28)$$

Führt man schließlich die Abkürzung

$$x_\tau = \frac{2\pi}{a} b_\tau \cdot k \cdot \tau \quad (\tau \text{ ganz}) \quad (3, 29)$$

ein, die wegen (3, 10) die Gleichung

$$x_\tau = -x_{-\tau} \quad (3, 30)$$

befriedigt, so ergibt sich durch Einsetzen von (3, 27), (3, 28) in (3, 24), (3, 25), (3, 26) unter Beachtung von (3, 29) für die gesuchten Amplituden der einzelnen Strahlen in der Nähe der Anomalie

$$\boxed{\begin{aligned} a_m &= \frac{2x_s \cdot x_{m-s}}{k_m \cdot \left[k_s + \sum_{(\nu \neq s)} \frac{|x_{s-\nu}|^2}{k_\nu} \right]} \quad (m \neq 0, s), \\ a_s &= -\frac{2ix_s}{k_s + \sum_{(\nu \neq s)} \frac{|x_{s-\nu}|^2}{k_\nu}}, \quad a_0 = 1 - \frac{2|x_s|^2}{k_0 \left[k_s + \sum_{(\nu \neq s)} \frac{|x_{s-\nu}|^2}{k_\nu} \right]} \end{aligned}} \quad (3, 31)$$

Nach (3, 31), (3, 29) erhält man also die a_m in der durch (3, 21) vorausgesagten Größenordnung. Trotz beliebig schwacher Wellung ist also a_m von der Größenordnung 1 für $m \neq s$ und $|a_s| \gg 1$ und hat die in Abschnitt 2 vorausgesagte anomale Intensitätsanreicherung des Strahles s zur Folge. Da die Lösung eines linearen Gleichungssystems stets eindeutig ist, so hat sich nachträglich die Annahme (3, 21) als berechtigt erwiesen, und (3, 31) ist die Lösung des Gleichungssystems (3, 15) bei schwacher Wellung unter der Voraussetzung (3, 19).

Die einzelnen Glieder $\frac{|x_{s-\nu}|^2}{k_\nu}$ der im Nenner von (3, 31) auftretenden Summe sind entweder positiv reell oder negativ imaginär, je nachdem das

¹⁾ (3, 27) gilt für Austrittswinkel $\alpha_s \sim 0$. Für $\alpha_s \sim \pi$ ändern alle Ausdrücke (3, 27) das Vorzeichen.

zugehörige k_v zufolge (3, 04) reell oder imaginär ist. Da bei kleiner Variation der Versuchsbedingungen, also etwa bei kleiner Variation der Wellenlänge bei festem Einfallswinkel α alle auf der rechten Seite von (3, 31) auftretenden Größen bis auf k_s praktisch konstant bleiben, so können in (3, 31) die a_m als reine Funktionen von k_s aufgefaßt werden. Da k_s nach (3, 04) entweder positiv reell oder positiv imaginär ist, so haben die Absolutbeträge der Größen (3, 31) bei reellem k_s kein Extremum, während bei imaginärem k_s der Absolutbetrag jedes Strahles an der Stelle

$$\{k_s\}_{extr} + i \Im \left\{ \sum_{(v \neq s)} \frac{|x_{s-v}|^2}{k_v} \right\} = 0 \quad (3, 32)$$

ein scharfes Extremum besitzt. Die Werte der einzelnen Intensitäten $J_m = a_m a_m^*$ am Orte des Extremums (3, 32) sind

$$\left. \begin{aligned} a_m a_m^* &= \frac{4 |x_s|^2 |x_{m-s}|^2}{|k_m|^2 \left\{ \Re \sum_{(v \neq s)} \frac{|x_{s-v}|^2}{k_v} \right\}^2} \quad (m \neq 0, s), \\ a_s a_s^* &= \frac{4 |x_s|^2}{\left\{ \Re \sum_{(v \neq s)} \frac{|x_{s-v}|^2}{k_v} \right\}^2}, \\ a_0 a_0^* &= \left| 1 - \frac{2 |x_s|^2}{k_0 \cdot \Re \sum_{(v \neq s)} \frac{|x_{s-v}|^2}{k_v}} \right|^2. \end{aligned} \right\} \quad (3, 33)$$

Da nach (3, 04) nur einige wenige k_v reell, die übrigen dagegen rein imaginär sind, so besteht die im Nenner von (3, 33) stehende Summe nur aus einigen wenigen Gliedern. Für $m \neq 0$ liegt ein Maximum, für $m = 0$ ein Minimum vor, weil das in der letzten Formel (3, 33) von der 1 abzuziehende Glied ersichtlich ≤ 2 ist. Der Fall des Gleichheitszeichens tritt ein, wenn in der Summe nur das Glied mit $v = 0$ vorhanden ist, also nur k_0 reell bzw. nur $x_s \neq 0$ ist. Nach (3, 32) liegen die Extrema im Intensitätsverlauf jedes Strahles nicht genau an der Stelle $k_s = 0$, sondern bei kleinem imaginärem k_s , d. h. gegenüber der Stelle $k_s = 0$ in jedem Spektrum etwas nach Rot verschoben (vgl. Anm. 1, S. 556), je stärker die Fläche (1, 01) gewellt ist, wie zum Schluß des Abschnitts 2 bereits erwähnt wurde. Die anomal intensitätsstarke Welle in der s -ten Beugungsrichtung verläuft also nicht genau tangential ($k_s = 0$), wie der Einfachheit halber stets im Abschnitt 2 angenommen wurde, sondern sie ist in Wahrheit schwach inhomogen ($k_s^2 < 0$). Der Leser möge selbst nachweisen, daß die Werte (3, 31) bzw. (3, 33) tatsächlich den Energiesatz (8, 05) befriedigen, was eine Kontrolle

der Rechnung bedeutet. Ein Vergleich von (3, 31), (3, 32), (3, 33) mit der Erfahrung wird erst in Abschnitt 4 gezogen werden, wenn auch die nicht-vollkommene Reflexion der Fläche (1, 01) berücksichtigt werden kann.

b) *Nichtvollkommene Reflexion.* Die für den Fall der vollkommenen Reflexion hergeleiteten Endformeln (3, 31), (3, 32), (3, 33) für die Intensitätsverteilung haben nur theoretisches Interesse, weil in der Praxis der Fall der vollkommenen Reflexion ($|n| = \infty$) nicht realisiert werden kann, wenn

$$n = n' + i\kappa$$

die komplexe Brechzahl des Gittermaterials ist. Selbst bei Materialien mit hohem Reflexionsvermögen ist $|n| < \sim 6$. Bei Silber ist nach Messungen von Kräutkrämer¹⁾

$$n = 0,3 + 5i. \quad (3, 34)$$

Auf den Fall der nichtvollkommenen Reflexion sind die Rayleighschen Rechnungen, wie bereits erwähnt, von Fano²⁾ verallgemeinert worden. Nach Fano wird die Reflexion der ebenen Welle im Vakuum [d. h. für $z > f(x)$] nach wie vor durch den Ansatz (3, 03) beschrieben, während für die in das Gitter eindringende Welle der Ansatz

$$\varphi = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} c_m e^{i \left(\left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) x - g_m z \right)} \quad (z < f(x)) \quad (3, 35)$$

mit

$$g_m = \sqrt{k^2 (n^2 - 1) + k_x^2} \quad (3, 36)$$

gemacht wird. Die gesuchten komplexen Amplituden c_m , a_m von durchgehender und reflektierter Welle ergeben sich im Falle der hier allein interessierenden Polarisation $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_y$ zufolge der Fanoschen Arbeit³⁾ aus den beiden Gleichungen

$$0 = e^{-i k_0 F} + \sum_{(m)} a_m e^{i (m \xi + k_m F)} - \sum_{(m)} c_m e^{i (m \xi - g_m F)}, \quad (3, 37)$$

$$\left. \begin{aligned} 0 = & -n^2 k_0 e^{-i k_0 F} + n^2 \sum_{(m)} k_m a_m e^{i (m \xi + k_m F)} + \\ & + \sum_{(m)} g_m c_m e^{i (m \xi - g_m F)} - n^2 k_x \cdot \frac{2\pi}{a} F \xi e^{-i k_0 F} - \\ & - n^2 \frac{2\pi}{a} F \xi \sum_{(m)} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) a_m e^{i (m \xi + k_m F)} + \\ & + \frac{2\pi}{a} F \xi \sum_{(m)} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) c_m e^{i (m \xi - g_m F)}. \end{aligned} \right\} \quad (3, 38)$$

¹⁾ J. Kräutkrämer, Ann. d. Phys. (5) 32, 537. — ²⁾ Siehe Anm. 2 auf S. 533. — ³⁾ A. a. O., S. 404; Formeln (8).

Fano entwickelt aus (3, 37), (3, 38) die a_m und c_m nach Potenzen der Fourierkoeffizienten b_μ der Fläche $z = F(\xi)$. An Stelle der bei Rayleigh in den quadratischen Gliedern im Nenner auftretenden Größe k_s erhält Fano Nenner, die in unserer Bezeichnungsweise die Gestalt

$$k_s + \frac{k}{n} \sqrt{1 + \frac{\left(k_s + \frac{2\pi}{a} s\right)}{n^2 k}} \quad (3, 39)$$

annehmen, und die für $n \rightarrow \infty$ gegen den Rayleighschen Wert k_s gehen. Da $k_s + \frac{2\pi}{a} s \sim k$ ist, falls Strahl $s \sim$ tangential austritt, so ist das 2. Glied in (3, 39) negativ imaginär, falls n rein (positiv) imaginär und $|n| > 1$ ist. Daher kann in diesem Falle der Ausdruck (3, 39) für einen gewissen positiv imaginären Wert von k_s (den k_s zufolge (3, 04) auch wirklich annehmen kann, nämlich dann, wenn Strahl s inhomogen ist) den Wert 0 annehmen. Im Falle $n = 5 \cdot i$ ist das 2. Glied in (3, 39) näherungsweise gleich $\frac{k}{n} = \frac{k}{5i}$. Daher verschwindet der Ausdruck (3, 39) bei hinreichend großem rein imaginärem n näherungsweise für

$$k_s = -\frac{k}{n}. \quad (3, 40)$$

In dem in der Praxis vorliegenden Fall (3, 34), in welchem die komplexe Brechzahl n noch einen sehr kleinen Realteil n' besitzt, kann die Größe (3, 39) ersichtlich nicht mehr direkt Null werden, weil dann auch das 2. Glied in (3, 39) einen (sehr kleinen) von Null verschiedenen Realteil besitzt; aber der Ausdruck (3, 39) wird an der Stelle (3, 40) so klein, daß die Glieder 2. Ordnung, in deren Nenner der Ausdruck (3, 39) auftritt, so groß werden, daß die mit den Fanoschen Formeln errechneten Intensitäten der gebeugten Wellen an der Stelle (3, 40) größer als die einfallende Intensität ausfallen. Daher haben im Falle (3, 40) auch die Fanoschen Formeln nur qualitative Gültigkeit.

Wir wollen jetzt mit demselben Verfahren, mit dem aus dem Rayleighschen Ansatz (3, 08) im Falle $k_s \sim 0$ die quantitativ richtigen Endformeln (3, 31) hergeleitet wurden, auch aus dem Fanoschen Ansatz (3, 37), (3, 38) im Falle (3, 40) quantitativ richtige Endformeln gewinnen. Zu dem Zweck spezialisieren wir uns auf den allein noch interessierenden und bei Wood und Strong vorliegenden Fall des *guten, aber nicht unendlich guten Reflexionsvermögens* des Gitters. Hierunter soll verstanden werden, daß

$$\left. \begin{array}{l} 1/|n|^2 \text{ gegen 1 und } n'/(n'^2 + n^2) \text{ gegen 1 vernachlässigt} \\ \text{werden darf,} \end{array} \right\} \quad (3, 41)$$

was beim Wert (3, 34) statthaft ist. Dann werden die durch (3, 36) definierten und in (3, 37), (3, 38) auftretenden Größen g_m :

$$g_m = k \cdot n \quad (3, 42)$$

von der Nummer m unabhängig, wenn man von extrem hohen Nummern m absieht. Dies kann geschehen, weil die zugehörigen a_m bzw. c_m sehr klein und praktisch Null sind. Ferner kann dann in (3, 38) der 6. Term gegen den 3. Term, der wegen (3, 42) die Form

$$k \cdot n \cdot \sum_{(m)} c_m e^{i(m\xi - k \cdot n \cdot F)} \quad (3, 43)$$

hat, gestrichen werden. Eliminiert man dann aus den so umgeformten beiden Gleichungen (3, 37) und (3, 38) die Größe (3, 43), so erhält man entsprechend (3, 08) nach Division durch n^2 eine Gleichung, die nur noch die a_m , aber nicht mehr die c_m enthält:

$$0 = - \left(k_0 + \frac{2\pi}{a} k_x F_\xi - \frac{k}{n} \right) \cdot e^{-i k_x F} + \\ + \sum_{(m)} a_m \left[k_m - \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) \cdot F_\xi + \frac{k}{n} \right] e^{i(m\xi + k_m F)}.$$

Multipliziert man diese Gleichung nacheinander mit den Funktionen $e^{-i(\nu\xi + k_\nu F)}$ ($\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) und integriert jede dieser so erhaltenen Gleichungen über ξ von 0 bis 2π , so erhält man entsprechend (3, 15) das folgende lineare Gleichungssystem für die unbekannten Amplituden a_m :

$$B_m = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} a_\nu A_{\nu m}, \quad (3, 44)$$

wobei die Koeffizienten $A_{\nu m}$ und B_m nicht mehr durch (3, 16), (3, 17), sondern durch

$$B_m = \left[k_0 - \frac{2\pi}{a} k_x \cdot \frac{m}{k_0 + k_m} - \frac{k}{n} \right] \cdot \int_0^{2\pi} e^{-i[m\xi + (k_0 + k_m)F]} d\xi, \quad (3, 45)$$

$$A_{\nu m} = \left[k_\nu + \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} \nu \right) \frac{\nu - m}{k_\nu + k_m} + \frac{k}{n} \right] \times \\ \times \int_0^{2\pi} e^{i[(\nu - m)\xi + (k_\nu - k_m)F]} d\xi \quad (3, 46)$$

gegeben sind. Bei dem hier vorliegenden Fall der schwachen Wellung vereinfachen sich die Ausdrücke (3, 45), (3, 46) entsprechend (3, 18) auf

$$\left. \begin{aligned} B_m &= -2\pi i b_m \left[k_0^2 + k_0 k_m - \frac{2\pi}{a} k_x \cdot m - \frac{k}{n} (k_0 + k_m) \right] \quad (m \neq 0), \\ B_0 &= 2\pi \left(k_0 - \frac{k}{n} \right), \\ A_{\nu m} &= 2\pi i b_{m-\nu} \left[k_\nu^2 - k_\nu k_m + \frac{2\pi}{a} \left(k_x + \frac{2\pi}{a} \nu \right) (\nu - m) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k}{n} (k_\nu - k_m) \right] \quad (m \neq \nu), \\ A_{\nu\nu} &= 2\pi \left(k_\nu + \frac{k}{n} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3, 47)$$

Bei der Lösung des Gleichungssystems (3, 44) beschränken wir uns auf den allein noch interessierenden und von Fano quantitativ nicht genau behandelten Fall, daß eines der $k_s \sim -k/n$ ist, d. h. nach (3, 04), daß

$$k_s^2 = k_0^2 - \frac{4\pi}{a} s \cdot k_x - \left(\frac{2\pi}{a} s \right)^2 = k^2 - \left(k_x + \frac{2\pi}{a} s \right)^2 \sim \frac{k^2}{n^2} \quad (3, 48)$$

ist. Genauer soll hierunter verstanden werden, daß

$$\left| \frac{k_s}{k} + \frac{1}{n} \right| \text{ von der Größenordnung der in } b \text{ quadratisch kleinen } \left. \vphantom{\left| \frac{k_s}{k} + \frac{1}{n} \right|} \right\} \quad (3, 49)$$

Glieder $(bk)^2$ oder kleiner ist.

Dann löse man das Gleichungssystem (3, 44) unter der zunächst unbewiesenen Annahme (3, 21). Entsprechend (3, 22), (3, 23) reduziert sich dann das Gleichungssystem (3, 44) auf das Gleichungssystem (3, 23), wobei jetzt für die in (3, 23) auftretenden Koeffizienten $A_{\nu m}$ und B_m die Werte (3, 47) einzusetzen sind. Die Lösung hat wieder die Form (3, 24), (3, 25), (3, 26). Unter Benutzung der Nebenbedingungen (3, 48), (3, 49) erhält man aus (3, 47) für die in (3, 24), (3, 25), (3, 26) auftretenden Größen $A_{\nu m}$ und B_m entsprechend (3, 27):

$$\left. \begin{aligned} A_{\nu s} &= 2\pi i b_{s-\nu} \left[\frac{2\pi}{a} k (s - \nu) + \frac{2k^2}{n^2} + \frac{2k_\nu k}{n} \right] \quad (\nu \neq s) \\ A_{s,\nu} &= -\frac{(2\pi)^2}{a} b_{\nu-s} k (s - \nu) \quad (\nu \neq s), \\ B_s &= -2\pi i b_s \left[\frac{2\pi}{a} k \cdot s + \frac{2k^2}{n^2} - \frac{2k_0 k}{n} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (3, 50)^1$$

Da nach wie vor bei schwacher Wellung zufolge (3, 47)

$$B_0 = 2\pi \left(k_0 - \frac{k}{n} \right), \quad A_{\nu\nu} = 2\pi \left(k_\nu + \frac{k}{n} \right) \quad (3, 51)$$

¹⁾ Entsprechend (3, 27) gilt auch (3, 50) nur für $\alpha_s \sim 0$.

ist, so erhält man nach Einführung der Abkürzung S :

$$S = \sum_{(\nu)} \frac{2\pi}{a} k |b_{s-\nu}|^2 (s - \nu) \left[\frac{2\pi k(s - \nu)}{a(k_\nu + k/n)} + \frac{2k}{n} \right], \quad (3, 52)$$

durch Einsetzen von (3, 50), (3, 51) in (3, 24), (3, 25), (3, 26) unter Beachtung von (3, 29), (3, 30) für die gesuchten komplexen Amplituden a_m der einzelnen Strahlen in der Nähe der anomalen Stelle (3, 40) entsprechend (3, 31):

$$\left. \begin{aligned} a_m &= \frac{2 k_0 x_s x_{m-s}}{(k_0 + k/n) (k_m + k/n) (k_s + k/n + S)} \quad (m \neq 0, s), \\ a_s &= - \frac{2 i k_0 x_s}{(k_0 + k/n) (k_s + k/n + S)}, \\ a_0 &= \frac{k_0 - k/n}{k_0 + k/n} - \frac{2 k_0 |x_s|^2}{(k_0 + k/n)^2 (k_s + k/n + S)}. \end{aligned} \right\} \quad (3, 53)$$

Nach (3, 53) erhält man die a_m wieder in der Größenordnung (3, 21) wie bei der vollkommenen Reflexion. Bei kleiner Variation der Versuchsbedingungen bleiben wieder alle Größen auf der rechten Seite von (3, 53) praktisch konstant bis auf k_s . Daher kann man auch hier die Größen a_m in (3, 53) als reine Funktionen von k_s ansehen. In der Nähe der Anomalie ($k_s \sim -k/n$) ist k_s rein imaginär. Daher haben die Größen a_m in (3, 53) wegen (3, 52) an der Stelle

$$\begin{aligned} \{k_s\}_{\text{extr}} &= -i \Im \{k/n + S\} \\ &= -i \Im \left\{ k/n + \sum_{(\nu \neq s)} \frac{2\pi}{a} k |b_{s-\nu}|^2 (s - \nu) \left[\frac{2\pi k(s - \nu)}{a(k_\nu + k/n)} + \frac{2k}{n} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3, 54)$$

ein scharfes Extremum. Die Intensitäten der einzelnen Strahlen am Orte des Extremums erhält man durch Einsetzen von (3, 54) in (3, 53):

$$\left. \begin{aligned} a_m a_m^* &= \frac{4 k_0^2 |x_s|^2 |x_{m-s}|^2}{|k_0 + k/n|^2 \cdot |k_m + k/n|^2 \cdot |\Re S|^2} \quad (m \neq 0, s), \\ a_s a_s^* &= \frac{4 k_0^2 |x_s|^2}{|k_0 + k/n|^2 \cdot |\Re S|^2}, \\ a_0 a_0^* &= \left| \frac{k_0 - k/n}{k_0 + k/n} - \frac{2 k_0 |x_s|^2}{(k_0 + k/n)^2 \cdot \Re S} \right|^2. \end{aligned} \right\} \quad (3, 55)$$

Entsprechend (3, 33) liegt für $m \neq 0$ ein Maximum und für $m = 0$ ein Minimum vor.

Da nach (3, 34) $\frac{1}{n} \sim -\frac{i}{\kappa}$ praktisch rein imaginär ist, und da k_s entweder rein reell oder rein imaginär ist, so ist jedes Glied der Summe (3, 52)

rein imaginär für imaginäres k_v . Für reelles k_v wird das einzelne Glied komplex =

$$\frac{2\pi}{a} k |b_{s-v}|^2 (s - v) \left[\frac{2\pi k k_v (s - v)}{a (k_v^2 + k^2 \kappa^2)} - \frac{i}{\kappa} \left(2k - \frac{2\pi k^3 (s - v)}{a (k_v^2 + k^2 \kappa^2)} \right) \right].$$

Das in (3, 53) vor der Summe S stehende Glied k/n ist, wie bereits erwähnt, praktisch rein imaginär.

4. Vergleich mit der Erfahrung.

Die Formeln (3, 53), (3, 55), die ersichtlich im Grenzfalle $n \rightarrow \infty$ in die entsprechenden Formeln (3, 31), (3, 33) bei vollkommener Reflexion übergehen, sind sehr unhandlich und können insbesondere deshalb nicht ohne weiteres quantitativ mit der Erfahrung verglichen werden, weil die in diesen Formeln auftretenden Fourier-Koeffizienten b_μ des Gitterprofils nur sehr ungenau bekannt sind. Wir werden diese b_μ erst im zweiten Teile dieses Abschnitts quantitativ behandeln. Zuvor wollen wir aus den Formeln (3, 52) bis (3, 55) einige allgemeingültige Folgerungen ziehen, bei denen eine genaue Kenntnis der b_μ nicht erforderlich ist.

Ersetzt man in (3, 55) unter Beachtung von (3, 29), (3, 52) alle b_μ durch das Produkt $\varrho \cdot b_\mu$ [was auf dasselbe hinaus käme, das Gitterprofil $F(\xi)$ durch das Gitterprofil $\varrho \cdot F(\xi)$ mit ϱ -facher Furchentiefe zu ersetzen], so hätte dies ersichtlich keinen Einfluß auf die Intensitäten (3, 55) am Extremum (3, 54) mit Ausnahme der Intensität $a_s \cdot a_s^*$; d. h.: *Die Intensität jedes Strahles $m \neq s$ am Extremum (3, 54) ist unabhängig von der Furchentiefe des Gitters, sofern die Furchentiefe $\ll \lambda$ ($bk \ll 1$) ist.* Dagegen erkennt man aus der 2. Formel (3, 55): *Die Intensität des anomal starken Strahles s geht mit $1/\varrho^2$, ist also umgekehrt proportional dem Quadrat der Furchentiefe des Gitters.*

Aus (3, 53) folgt unmittelbar, daß diejenigen beiden Werte der (positiv imaginären) Größe k_s , für die der Absolutbetrag der Amplitudenquadrate (3, 53) auf die Hälfte des Maximalbetrages (3, 55) abgesunken ist, um den Betrag $\Delta \operatorname{Im}(k_s) = 2 \operatorname{Re}(S)$ verschieden sind. Da nach (3, 52) die Größe S in $\varrho^2 \cdot S$ übergeht, wenn alle b_μ durch ϱb_μ ersetzt werden, so ist die *Halbwertsbreite $\Delta \operatorname{Im}(k_s)$ der hellen Banden bei schwacher Wellung proportional dem Quadrat der Furchentiefe.* Je schwächer das Gitter gewellt ist, desto schärfer fallen demnach nach der Theorie die Woodschen Banden aus.

Die Verschiebung der Maxima (3, 54) gegenüber der Stelle $k_s = 0$ [d. h. $\cos \alpha_s = \pm 1$; d. h. gegenüber der Rayleighschen Wellenlänge¹⁾] setzt sich additiv aus zwei negativ imaginären Teilen $-\operatorname{Im}(k/n) - \operatorname{Im}(S)$

¹⁾ Vgl. hierzu Abschnitt 2, letzter Absatz.

zusammen. Der 1. Term ist um so größer, je schlechter das Reflexionsvermögen des Gittermaterials ist; der 2. Term ist nach dem Vorangegangenen proportional dem Quadrat der Furchentiefe des Gitters. Da am Extremum (3, 54) die Größe $k_x^2 < 0$ ist, so ist die Lage der hellen Banden in irgendeinem Spektrum gegenüber der Rayleighschen Wellenlänge nach Rot verschoben¹⁾, und zwar um so mehr, 1. je schlechter das Reflexionsvermögen des Gitters ist, 2. je stärker das Gitter gewellt ist (vgl. hierzu Abschnitt 2, vorletzter Absatz).

Alle bisherigen Betrachtungen gelten nur in dem bei Wood und Strong vorliegenden Fall der extrem schwachen Wellung des Gitters, nämlich dann, wenn die nach dem Rayleighschen Verfahren errechenbare Intensität (3, 18) weit entfernt von der Anomalie (d. h. keines der $k_s \sim 0$) sehr klein gegen 1 ausfällt ($bk \ll 1$). Bei allmählich stärker werdender Wellung wird dieser dunkle Untergrund, auf welchem die hellen Banden erscheinen, immer mehr aufgehellt werden, weil nach (3, 18) die Intensität in großer Entfernung von den hellen Banden mit dem Quadrat der Furchentiefe wächst. Andererseits nimmt nach den obigen Betrachtungen die Breite und Verschiebung der hellen Banden mit wachsender Wellung zu, während die Intensität am Maximum sich in 1. Näherung hierbei nicht ändert. Wenn die Wellung daher nicht mehr so extrem klein wie bei den Woodschen Gittern ist, wird deshalb schließlich einmal der Untergrund ebenso hell werden wie die immer mehr verbreiterten Banden; das hieße, man erhielte bei stärkerer Wellung stets eine quasikonstante Intensitätsverteilung ohne irgendwelche Anomalien. Dies steht mit der Tatsache im Einklang, daß bei den üblichen, nicht extrem schwach gewellten metallischen Strichgittern keinerlei Woodsche Banden beobachtet werden. Daher ist neben (1, 04) eine sehr schwache Wellung des Gitters ($bk \ll 1$) eine weitere notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Woodschen Banden. Die zweite zusätzliche notwendige Voraussetzung für das Auftreten dieser Banden ist das bei Wood und Strong stets vorliegende hohe Reflexionsvermögen des Gittermaterials²⁾. Denn bei schlechtem Reflexionsvermögen wird die komplexe Brechzahl n des Gittermaterials nicht mehr ungefähr rein imaginär und absolut genommen wesentlich größer als 1 ausfallen, wie hier stets vorausgesetzt wurde. Daher sind bei schlechtem Reflexionsvermögen die Fanoschen Formeln ausnahmslos brauchbar, auch dann, wenn ein Strahl \sim in tangentialer Richtung das Gitter verläßt, weil jetzt die Fanoschen Nenner (3, 39)

¹⁾ Wegen $k_x^2 < 0$ ist $\cos \alpha_s > 1$. Aus (1, 02) mit $m = s$ erkennt man, daß der zu $\cos \alpha_s > 1$ gehörige λ -Wert größer ist als der zu $\cos \alpha_s = 1$ gehörige λ -Wert (Rayleighsche Wellenlänge). — ²⁾ Vgl. S. 532, 3. Absatz.

nicht mehr sehr klein werden können, und daher auch keinerlei Unstetigkeiten in den Intensitätsverläufen eintreten können.

Während die soeben gewonnenen Ergebnisse wegen der ungenauen Kenntnis des Gitterprofils nicht quantitativ mit der Erfahrung verglichen werden konnten, ist folgendes, sogleich aus (3, 54) herzuleitendes quantitative Gesetz für die Verschiebung des Maximums der hellen Banden gegenüber der Rayleighschen Wellenlänge schon von Strong ¹⁾ rein erfahrungsmäßig aufgestellt worden, nämlich das Gesetz, daß die Größe $\{k_s\}_{extr}$ in (3, 54), die die genaue Lage der hellen Banden in irgendeinem Spektrum m -ter Ordnung angibt, von der Nummer s dieser Banden unabhängig ist.

Zwar gibt Strong die Lage der einzelnen Intensitätsmaxima in irgendeinem Spektrum m -ter Ordnung nicht wie wir durch Größen $\{k_s\}_{extr}$ an, sondern durch eine Zahl Δ , die Strong derartig definiert, daß die Lage der verschiedenen hellen Banden im Spektrum m -ter Ordnung gegeben ist durch die Relation

$$(-)^s 1 - \cos \alpha = (s - \Delta) \cdot \frac{\lambda}{a}, \quad (4, 01)$$

wobei s ganzzahlig ist (= Ordnung des \sim tangential austretenden Strahles, der nach der Theorie die Anomalie verursacht), während Δ nicht ganzzahlig ist, aber nach Strong's Messungen von der Nummer s der jeweiligen hellen Bande unabhängig ist. Δ gibt also die Verschiebung der hellen Bande gegenüber der Rayleighschen Wellenlänge ($\Delta = 0$) an. Da die Lage des s -ten Spektrums nach (1, 02) gegeben ist durch

$$\cos \alpha_s = \cos \alpha + \frac{s \cdot \lambda}{a}, \quad (4, 02)$$

so erhält man durch Elimination von s aus (4, 01) und (4, 02):

$$\begin{aligned} \cos \alpha_s - 1 &= \Delta \cdot \frac{\lambda}{a} \\ \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_s} - 1 &= \Delta \cdot \frac{\lambda}{a}, \end{aligned}$$

oder nach Multiplikation mit $a/\lambda = ka/2\pi$ und unter Beachtung der Relation $k_s = k \cdot \sin \alpha_s$:

$$\Delta = \frac{ka}{2\pi} \left[\sqrt{1 - \left\{ \frac{\{k_s\}_{extr}}{k} \right\}^2} - 1 \right], \quad (4, 03)$$

wobei für $\{k_s\}_{extr}$ die auf das Extremum bezügliche Größe (3, 54) einzusetzen ist. Bei dieser Rechnung wurde nur das Pluszeichen in (4, 01) beibehalten, weil der Fall des Minuszeichens sich ganz entsprechend behandeln läßt.

¹⁾ J. Strong, Phys. Rev. 49, 293.

Durch (4, 08) ist die von Strong benutzte Zahl Δ für die Lage der Banden durch unser $\{k_s\}_{extr}$ ausgedrückt worden. Wegen $\{k_s\}_{extr}^2 < 0$ ist $\Delta > 0$ in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Größe Δ in (4, 08) ist nach Strongs Messungen von der Nummer s unabhängig. Um nachzuweisen, daß Δ auch nach der hier entwickelten Theorie von s unabhängig ist, muß nachgewiesen werden, daß die in (4, 08) auftretende und durch (3, 54) definierte Größe $\{k_s\}_{extr}$ von s nicht abhängt. Zu diesem Zwecke muß jetzt nachgewiesen werden, daß die in (3, 54) auftretende Summe S in sich selbst übergeht, wenn der Index s durch einen auf eine andere streifend abgebeugte Richtung s' bezüglichen Index s' ersetzt wird. Ersetzt man in S den Index s durch s' und, was selbstverständlich statthaft ist, gleichzeitig den von $-\infty$ bis $+\infty$ laufenden Index ν durch $\nu - s + s'$, so geht diese Summe S über in

$$\sum_{(\nu \neq s)} \frac{2\pi}{a} k |b_{s-\nu}|^2 (s - \nu) \left[\frac{2\pi k (s - \nu)}{a (k_{\nu-s+s'} + k/n)} + \frac{2k}{n} \right]. \quad (4, 04)$$

Diese Summe ist zwar äußerlich noch nicht mit der in (3, 54) auftretenden Summe S identisch, weil in (4, 04) Größen $k_{\nu-s+s'}$, in (3, 54) jedoch Größen k_ν auftreten. Diese Größen $k_{\nu-s+s'}$ und k_ν sind jedoch in Wahrheit aus folgendem Grunde miteinander identisch: Die Größen $k_\nu = k \sin \alpha_\nu$ in (3, 54) beziehen sich bei festem λ (also bei festem k) auf einen anderen Winkel α^I des einfallenden Strahles als die Größen $k_{\nu-s+s'} = k \cdot \sin \alpha_{\nu-s+s'}$ in (4, 04). Dieser Einfallswinkel sei α^{II} . Der 1. Einfallswinkel α^I ist so zu wählen, daß Strahl $s \sim$ tangential verläuft, d. h. so daß $k_s \sim -k/n \rightarrow \sin \alpha_s \sim -1/n$ ist. Der 2. Einfallswinkel α^{II} ist jedoch so zu wählen, daß Strahl $s' \sim$ tangential verläuft, d. h. so daß $k_{s'} \sim -k/n \rightarrow \sin \alpha_{s'} \sim -1/n$. D. h. so, daß beim 1. Einfallswinkel α^I die s -te Beugungsrichtung übereinstimmt mit der s' -ten Beugungsrichtung beim 2. Einfallswinkel α^{II} . Daß diese Beugungsrichtungen hier imaginär sind, ist belanglos. Eine elementare Rechnung zeigt, daß dann beim 1. Einfallswinkel α^I der Winkel α , der beliebigen ν -ten Beugungsrichtung übereinstimmt mit dem Winkel $\alpha_{\nu-s+s'}$ der $(\nu - s + s')$ -ten Beugungsrichtung beim 2. Einfallswinkel α^{II} , so daß auch die Größen $k_\nu = k \cdot \sin \alpha_\nu$ in (3, 54) übereinstimmen mit den Größen $k_{\nu-s+s'} = k \cdot \sin \alpha_{\nu-s+s'}$ in (4, 04). Damit ist jetzt gezeigt, daß die Summe (3, 54) mit der Summe (4, 04) übereinstimmt und somit auch nach der Theorie die Größe Δ von s unabhängig ist.

Um die Formeln (3, 52) bis (3, 55) für die Intensitätsverteilung in der Nähe der Woodschen Banden mit den Strongschen Beobachtungen zu vergleichen, wollen wir uns zunächst einen ungefähren Überblick über die

Größenordnung der in diesen Formeln auftretenden Glieder verschaffen. Exakt werden diese Glieder nicht angegeben werden können, weil sie von der experimentell nur ungenau bekannten Furchenform des Gitters, d. h. von den Fourier-Koeffizienten b_μ der Fläche $F(\xi)$ abhängen.

Wir wollen zunächst einmal diese b_μ bei dem von Wood und Strong verwendeten Gitter C roh abschätzen: Dazu dient uns ein Vergleich der von Rayleigh errechneten Amplituden (3, 18) der abgebeugten Strahlen weit entfernt von einer hellen Bande mit den hier von Wood und Strong beobachteten Intensitäten dieser Strahlen. Wir benutzen die auf vollkommene Reflexion bezügliche Formel (3, 18), weil die hier nicht angegebenen, jedoch von Fano errechneten Größen bei nichtvollkommener Reflexion unter der bei Wood vorliegenden Bedingung (3, 41) von den Größen (3, 18) nur unwesentlich abweichen. Um einen einfachen Ausdruck für die Größen (3, 18) zu erhalten, beschränke man sich auf den bei Strong zumeist vorliegenden Fall ziemlich steilen Einfalls, d. h. man setze $k_x = 0$, $k_0 = k$. Für die ersten Nummern $m = \pm 1, \pm 2$ ist dann näherungsweise $k_m \sim k$. Dann reduziert sich (3, 18) bei einer Ungenauigkeit von schlimmstenfalls 50% auf

$$a_m^{(1)} = -2i b_m \cdot k.$$

Die Intensität J_m wird also

$$J_m = |a_m^{(1)}|^2 = 4|b_m|^2 k^2. \quad (4, 05)$$

Diese Intensität ist jedoch auf Grund der Strong'schen Beobachtungen $J_m \sim \frac{1}{30}$. Denn in großer Entfernung von der hellen Bande ist die Intensität jedes abgebeugten Strahles m zu etwa $\frac{1}{6}$ der Intensität dieses Strahles am Ort der hellen Bande beobachtet worden:

$$J_m \sim \frac{1}{6} \cdot J_{\text{Bande}}.$$

Diese J_{Bande} ist jedoch ihrerseits $\sim \frac{1}{6}$ der einfallenden Intensität 1. Denn die hellen Banden treten *gleichzeitig* in den Spektren *aller* Ordnungen auf. Wenn etwa 5 bis 8 Spektren praktisch gleichzeitig beobachtet worden sind, so kann am Ort der hellen Bande jedes einzelne Spektrum bestenfalls $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{6}$ der einfallenden, auf 1 normierten Intensität erhalten. D. h. es ist

$$J_{\text{Bande}} \sim \frac{1}{6}.$$

Aus den letzten beiden Beziehungen folgt für die Intensität eines Strahles $m \neq 0$ in großer Entfernung von der Woodschen Bande:

$$J_m \sim \frac{1}{30}.$$

Daher muß für die ersten Nummern m die Größe (4, 05)

$$J_m \sim 4 |b_m|^2 k^2 \sim \frac{1}{30} \quad \text{sein. D. h.} \quad |b_m|^2 \sim \frac{1}{120 \cdot k^2}, \quad |b_m| \sim \frac{1}{11 \cdot k} \quad (4, 06)$$

für die ersten Nummern $m = \pm 1, \pm 2$ mit einem Fehler von schlimmstenfalls 50 %. Es ist also wirklich $|b_m k| \ll 1$, wie bei allen Rechnungen vorausgesetzt war. Da die Gitterkonstante a des Gitters C das Dreifache der Wellenlänge des grünen Lichtes betrug, so ist bei Strong für grünes Licht $ka \sim 6\pi$ gewesen. Unter Benutzung dieses Wertes erhält man aus (4, 06) für die ersten Fourier-Koeffizienten b_m in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a :

$$|b_m| \sim \frac{a}{70\pi} \quad (4, 07)$$

Um die Fourier-Koeffizienten b_m mit größeren Nummern $|m|$ abzuschätzen, benutze man die Tatsache, daß nach den Angaben von Wood die Furchenbreite $\frac{1}{8}$ der Gitterkonstanten betrug, während die Furchentiefe δ nicht sehr groß, aber unbekannt war. Näherungsweise hatte das Gitterprofil $F(\xi)$ die in Fig. 4 angegebene Gestalt. (Die Furchenbreite



Fig. 4. Schematisches Gitterprofil $F(\xi)$.

wurde hier allgemein $\varepsilon \cdot 2\pi$ genannt. Es ist also $\varepsilon \sim \frac{1}{8}$). Man errechnet für die Fourier-Koeffizienten dieses Gitterprofils sofort:

$$b_m = \frac{\delta}{2\pi i m} \{e^{-2\pi i m \varepsilon} - 1\} \rightarrow |b_m| = \frac{\delta}{\pi |m|} \cdot |\sin \pi m \varepsilon|. \quad (4, 08)$$

Wegen $\varepsilon \sim \frac{1}{8}$ wird daher für die ersten Nummern $|m|$:

$$|b_m| \sim \delta \varepsilon \sim \frac{\delta}{8}. \quad (4, 09)$$

Ein Vergleich von (4, 09) mit (4, 07) zeigt, daß die Furchentiefe bei Wood und Strong

$$\delta \sim \frac{a}{9 \cdot \pi} \quad (4, 10)$$

betrug. Diese abnorm geringe Furchentiefe ist wohl dadurch zu erklären, daß die von Strong aufgedampften Metallschichten das Gitterprofil sehr abflachten.

Nach (4, 08) wird für $\varepsilon = \frac{1}{8}$ der Koeffizient $b_{\pm 8} = 0$ und die Koeffizienten $b_{\pm 7}$ bzw. $b_{\pm 9}$ sehr klein und die folgenden Fourier-Koeffizienten b_m ($|m| \geq 9$) auch sehr klein. Wir wollen die höheren Fourier-Koeffizienten

($|m| \geq 9$) nicht mehr aus (4, 08) entnehmen, sondern sie bei dieser rohen Abschätzung direkt gleich Null setzen, weil das wahre Gitterprofil infolge der aufgedampften Schichten gegenüber dem in Fig. 4 aufgezeichneten schematischen Profil abgerundete Ecken besitzt und diese Abrundungen bekanntlich eine bedeutend raschere Abnahme der hohen Fourier-Koeffizienten bewirken, als durch (4, 08) angegeben wurde.

Nach diesen Vorbereitungen wollen wir zunächst die aus (3, 32), (3, 29) zu entnehmende Verschiebung des Extremums bei vollkommener Reflexion ($|n| = \infty$) quantitativ untersuchen: Bei einigermaßen steilem Einfall tritt für $ka = 6\pi$ das Spektrum 3. Ordnung tangential aus. Es sei also $s = 3$. Setzt man näherungsweise zufolge (3, 04) und $ka = 6\pi$ die in (3, 32) auftretende Größe $|k_0| = \frac{2\pi}{a} \cdot 5$, so wird in der Summe (3, 32) das zu $\nu = 6$ gehörige Glied unter Beachtung von (3, 29), (3, 30)

$$T_6 = \Im m \left\{ \frac{|x_6|^2}{k_6} \right\} = - \frac{|b_3|^2 \cdot \left(\frac{2\pi}{a} k \right)^2 \cdot 9}{\frac{2\pi}{a} \cdot 5}.$$

Unter Beachtung von (4, 07) und $ka = 6\pi$ wird $T_6 \sim -\frac{k}{200}$. Bei $s = 8$ sind in der Summe (3, 32) nur die Glieder mit $4 < \nu < 11$ zu berücksichtigen. Alle diese Glieder zusammen ergeben einen rund sechsmal so großen Wert wie T_6 , weil die zu den Nummern $\nu = 10$ und $\nu = 11$ gehörigen Terme wegen der sehr kleinen Fourier-Koeffizienten b_7 und b_8 praktisch Null sind. Daher wird die in (3, 32) auftretende Summe näherungsweise

$$\Im m \left\{ \sum_{(\nu \neq s)} \frac{|x_{s-\nu}|^2}{k_\nu} \right\} \sim -\frac{k}{30},$$

so daß die Verschiebung k_s des Maximums infolge der Wellung des Gitterprofils $\frac{ik}{30}$ beträgt. In Hinblick auf die Unsicherheit der Annahmen, die wir zur Herleitung dieses Wertes benutzten, kann er nur bis auf einen Faktor von der Größenordnung 3 genau sein.

Im Falle der unvollkommenen Reflexion sind die entsprechenden Glieder der in (3, 54) auftretenden Summe S unter Zugrundelegung des numerischen Wertes (3, 34) für die komplexe Brechzahl n von den soeben errechneten um weniger als 30% verschieden, so daß die obige Abschätzung auch für die auf nicht vollkommene Reflexion bezügliche Summe S gilt. Es ist also

$$\Im m (S) \sim -\frac{k}{30}. \quad (4, 11)$$

Einen wesentlich größeren Beitrag zum Wert $\{k_s\}_{extr}$ liefert das in (3, 54) vor der Summe S stehende Glied $\Im m(k/n)$, das nach (3, 34)

$$\Im m(k/n) \sim -\frac{k}{5} \quad (4, 12)$$

ist. Dieses Glied gibt die Verschiebung des Maximums infolge der nicht vollkommenen Reflexion (Dämpfung) an. D. h. bei der extrem schwachen Wellung (4, 10) des Gitters C ist die Verschiebung des Maximums (3, 54) gegenüber der Rayleighschen Wellenlänge im wesentlichen durch die unvollkommene Reflexion verursacht. Da nach S. 556 die durch die Wellung des Gitterprofils verursachte Maximumverschiebung $\Im m(S)$ mit dem Quadrat der Furchentiefe wächst, so wird jedoch bei stärker gewellten Gittern die durch die Wellung des Gitters hervorgerufene Verschiebung gegenüber der durch unvollkommene Reflexion verursachte Verschiebung des Maximums überwiegen. Durch Einsetzen von (4, 11), (4, 12) in (3, 54) erhält man folgenden näherungsweise gültigen numerischen Wert für die Verschiebung des Maximums beim Strongschen Gitter C :

$$\{k_s\}_{extr} \sim \frac{i k}{4}. \quad (4, 13)$$

Durch Einsetzen von (4, 13) in (4, 03) ergibt die Theorie für die von Strong ausgemessene Zahl Δ der Maximumverschiebung:

$$\Delta = \frac{k a}{2\pi} \left\{ \sqrt{1 + \frac{1}{16}} - 1 \right\} \sim \frac{k a}{64\pi},$$

oder, weil $k = 2\pi/\lambda$ ist:

$$\Delta \cdot \lambda = \frac{a}{32}. \quad (4, 14)$$

Dieser Wert stimmt befriedigend mit der auf Grund von Beobachtungen von Strong aufgezeichneten Abhängigkeit der Zahl Δ als Funktion von λ überein¹⁾, nach der tatsächlich die von Strong in der $\{\Delta, \lambda\}$ -Ebene aufgezeichneten Kurven näherungsweise gleichseitige Hyperbeln mit den Koordinatenachsen als Asymptoten sind. Die Abweichungen der Strongschen Kurven von der Hyperbelgestalt müssen dadurch erklärt werden, daß 1. für die Summe S in (3, 54) nur eine rohe Abschätzung gegeben werden konnte und 2. die Brechzahl n , die in der Maximumverschiebung (3, 54) enthalten ist, in Wahrheit nicht konstant gleich dem Wert (3, 34) ist, sondern ihrerseits von der Wellenlänge λ und in unmittelbarer Nähe der Oberfläche auch vom Ort abhängt. — Für grünes Licht war beim Gitter C : $\lambda \sim \frac{1}{3} a$, womit aus (4, 14) $\Delta \sim \frac{1}{10}$ in guter Übereinstimmung mit Strong's Messungen folgt. Wahrscheinlich ist der Wert $n \sim 5 \cdot i$ für die verschie-

¹⁾ J. Strong, Phys. Rev. 49, 296.

denen Gittermaterialien etwas zu hoch gegriffen. Für $n \sim 3 \cdot i$ erhielte man an Stelle von (4, 14) eine etwas größere Maximumverschiebung:

$$\Delta \cdot \lambda = \frac{a}{20},$$

die in Anbetracht der Unsicherheit der Annahmen auch mit den Strong'schen Beobachtungen übereinstimmen würde.

5. Folgerungen theoretischer Art.

Die auf analytischem Wege hergeleiteten Formeln (3, 31) bzw. (3, 59) für die Intensitätsverteilung in der Nähe der Woodschen Banden bestätigen die in Abschnitt 2 gebrachte anschauliche Erklärung des Entstehens dieser Banden. Um dies einzusehen, beschränke man sich etwa auf den Fall der vollkommenen Reflexion und betrachte sowohl die nach Formel (3, 19) als auch nach (3, 29), (3, 31) errechneten Amplituden a_m in alleiniger Abhängigkeit von den Fourier-Koeffizienten b_μ des Gitterprofils:

Im allgemeinen (d. h. keines der $k_s \sim 0$, d. h. nach Abschnitt 2 dann, wenn keine mehrfache Beugung eintritt) ist nach (3, 18) die Amplitude a_m ($m \neq 0$) proportional b_m und $a_0 = 1$. In der Nähe der Anomalie (eines der $k_s \sim 0$; d. h. nach Abschnitt 2 dann, wenn mehrfache Beugung eintritt) ist nach (3, 29), (3, 31) die Amplitude a_m ($m \neq 0, s$) proportional $b_s \cdot b_{m-s}$. Eine solche Abhängigkeit der Gestalt $a_m \sim b_s \cdot b_{m-s}$ ist auch nach der Theorie des Abschnitts 2 zu erwarten, nach der Strahl m im Falle der Anomalie auf dem Umwege über Strahl s Energie erhält. Denn primär wird bei diesem Prozeß nach Abschnitt 2 zunächst der Strahl s erregt. Seine Amplitude muß daher nach (3, 18) proportional b_s sein in Übereinstimmung mit (3, 31) unter Beachtung der Abkürzung (3, 29). Dieser ungefähr tangential verlaufende Strahl s erregt nach Abschnitt 2 in Richtung m eine sekundäre Welle. Nach (3, 18) muß diese Ausstrahlung von s nach m proportional b_{m-s} sein. Daher muß die bei dem Gesamtprozeß vom einfallenden Strahl auf dem Umwege über die s -Richtung in die m -Richtung abgebeugte Welle eine Amplitude proportional $b_s \cdot b_{m-s}$ ($m \neq 0, s$) haben. Da im Zähler der Formeln (3, 31) unter Beachtung von (3, 29) für a_m in der Tat dieses Produkt $b_s \cdot b_{m-s}$ auftritt, so ist die auf analytischem Wege hergeleitete Formel (3, 31) eine Bestätigung für die in Abschnitt 2 entwickelte anschauliche Theorie, nach welcher Strahl m im Falle $k_s \sim 0$ auf dem Umwege über Strahl s sekundär erregt wird. Die in der letzten Formel (3, 31) für a_0 als Summand auftretende 1 ist die Amplitude der von der einfallenden Welle direkt in die 0-Richtung abgebeugten Welle der Amplitude 1, die ersichtlich infolge der durch den zweiten Summanden dargestellten Ausstrahlung der Richtung s nach 0

im Falle der Anomalie des Strahles s eine Schwächung erfährt, wie in Abschnitt 2 erörtert wurde.

Dieser Prozeß der Umweganregung soll an zwei Spezialfällen noch näher erläutert werden: a) Ist ein gewisser Fourier-Koeffizient $b_m = 0$ (bzw. sehr klein gegen die übrigen), so kann die betreffende Richtung m nach (3, 13) bei einfacher Beugung in erster Näherung überhaupt nicht erregt werden. Nur in dem Sonderfall, daß eines der $k_s \sim 0$ ist, kann auch sie infolge mehrfacher Beugung Intensität erhalten, die dann sogar von der Größenordnung 1 ist. Dazu ist nur nötig, daß die beiden im allgemeinen von b_m verschiedenen Fourier-Koeffizienten b_s und b_{m-s} nicht Null sind. — b) Ein Strahl s kann nach (3, 31) bei tangentialem Austritt keinerlei Anomalien verursachen, falls der zugehörige Fourier-Koeffizient $b_s = 0$ ist, weil alle Amplituden a_m in (3, 31) proportional b_s sind (bei a_0 der hinter der 1 stehende Zusatzterm). In diesem Spezialfall $b_s = 0$ ist deshalb trotz des Eintretens der Rayleighschen Bedingung (1, 04) keinerlei Anomalie zu erwarten, weil der die Anomalie verursachende Strahl s primär nicht erregt werden kann.

Dieser Sachverhalt, daß bei der Gitterbeugung gewisse Strahlen (bei den Woodschen Anomalien waren es die eigentlichen Beugungsrichtungen) im allgemeinen nur wenig oder praktisch gar keine Intensität von der einfallenden Welle erhalten und nur beim Eintreten eines Sonderfalles [bei Wood Eintreten der Bedingung (1, 04)] merklich angeregt werden, und zwar auf dem Umwege über eine andere Beugungsrichtung, tritt auch in zwei anderen Gebieten der Physik bei der Gitterbeugung ein: 1. in der von Renninger¹⁾ bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen beobachteten *Umweganregung*, 2. in den von Stern²⁾ beobachteten Intensitätsanomalien bei der Beugung von Atomstrahlen (Materiewellen) an der ein Kreuzgitter bildenden Oberfläche eines Kristalls (*Sternsche Dellen*).

Es sollen im gegenwärtigen Zusammenhang diese beiden Intensitätsanomalien nicht näher erläutert werden, sondern nur soviel gesagt werden, daß auch bei diesen beiden Phänomenen der „Sonderfall“ dann eintritt, wenn eine gewisse Resonanzbedingung, d.h. In-Phase-Stehen gewisser Wellen, erfüllt ist. Im vorliegenden Falle der Woodschen Anomalien mußten die mehrfach gebeugten \sim tangential verlaufenden Wellen in

¹⁾ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen (1941), S. 237 u. 263. —

²⁾ R. Frisch, O. Stern, ZS. f. Phys. 84, 437, 438. Die hier verwendeten theoretischen Betrachtungen betreffend Sternsche Dellen sind in einer in 4 Teilen erschienenen Arbeit des Verfassers ausführlich behandelt worden: ZS. f. Phys. 118, 624, 1942; 118, 659, 1942; 119, 49, 1942, 119, 137, 1942.

einem Gitterpunkt Q in Phase stehen, im Falle der Sternschen Dellen mußten gewisse totalreflektierte Materiewellen innerhalb der Schicht, welche die van der Waalsschen Attraktionskräfte ersetzte, in Phase stehen. [Diese Bedingung wurde in der Theorie der Sternschen Dellen durch die Formel $r_{10} \sim -1$ gekennzeichnet¹⁾]. Im Falle der Renningerschen Umweganregung bei Röntgenstrahlen muß die Braggsche Bedingung, die ja auch das In-Phase-Stehen gewisser Wellen verlangt, auch noch für einen weiteren Strahl erfüllt sein. Allerdings kann man nicht sagen, daß eine der drei geschilderten Intensitätsanomalien ein direktes Analogon der anderen ist (vgl. hierzu den folgenden Absatz). Denn der spezielle Mechanismus dieser Umweganregung ist in allen drei Fällen verschieden; d. h. die Resonanzbedingung lautet in allen drei Fällen verschieden. Immerhin kann man die drei geschilderten Beugungsanomalien unter dem weiteren Gesichtspunkt der Umweganregung einheitlich zusammenfassen. Daß ein Zusammenhang dieser Art zwischen diesen drei Intensitätsanomalien besteht, tritt besonders deutlich bei den hier nicht anzuführenden Endformeln für die Intensitätsverteilung in der Nähe dieser Anomalien hervor. Denn genau wie in (8, 81) (siehe S. 563), so treten auch bei den Sternschen Dellen und bei der Renningerschen Umweganregung in den Formeln für die Amplituden der gebeugten Strahlen in der Nähe der Anomalie die soeben als charakteristisch für eine Umweganregung erkannten Produkte $b_s \cdot b_{m-s}$ zweier Fourier-Koeffizienten auf²⁾. Das Analogon zu den dunklen Woodschen Banden im regulär reflektierten Strahl besteht bei der Beugung von Röntgenstrahlen in den von Berg und Mayer³⁾ beobachteten *Aufhellungslinien*, die im Gebiete der Röntgenstrahlen im selben Verhältnis zur Umweganregung stehen wie die dunklen Woodschen Banden des regulär reflektierten Strahles zu den hellen Woodschen Banden der eigentlichen Beugungsrichtungen.

Um keine Mißverständnisse aufkommen zu lassen, sei über den Zusammenhang zwischen Sternschen Dellen und Woodschen Banden noch folgendes gesagt: Als Oberfläche des Kreuzgitters wird in der Theorie der Sternschen Dellen der geometrische Ort des unendlich hohen und unendlich steilen Potentialwalls der abstoßenden Kräfte der Gitterionen auf die Atome des einfallenden Atomstrahles angesehen. Da nach der Wellenmechanik bei Reflexion einer Materiewelle an einer solchen Oberfläche ein Phasensprung von $\vartheta = \pi$ auftritt (es ist die ψ -Funktion der Schrödinger-Theorie gleich Null auf der Oberfläche) und da nach Abschnitt 2 bei $\vartheta = \pi$ keinerlei

¹⁾ ZS. f. Phys. 118, 641, 1942. — ²⁾ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen (1941), S. 263. — ³⁾ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen (1941), S. 234, 235.

Intensitätsanomalien vom Woodschen Typus bei der Gitterbeugung auftreten, so können die Sternschen Dellen durch ein Kristallmodell, das nur die abstoßenden Kräfte der Gitterionen auf die Atome des auftreffenden Atomstrahles in Rechnung stellt, also durch ein gewöhnliches Kreuzgitter, nicht erklärt werden. *Deshalb sind die Sternschen Dellen kein direktes Analogon zu den Woodschen Banden.* Zur Erklärung der Sternschen Dellen muß man notwendig noch die van der Waalschen Attraktionskräfte der Gitterionen auf die Atome des auftreffenden Atomstrahles in Rechnung stellen und als ein die Sternschen Dellen erklärendes Kristallmodell ein Kreuzgitter zugrunde legen, das mit einer Schicht eines nichtabsorbierenden Stoffes mit einem Brechungsindex $n > 1$ bedeckt ist.

Die Diskussion der bei der Gitterbeugung in den verschiedenen Teilen der Physik auftretenden Intensitätsanomalien wäre unvollständig, wenn die *Kikuchi-Enveloppen* nicht erwähnt wären¹⁾; d. h. die Intensitätsanomalien, die bei der Beugung einer Elektronenwelle an einem Kristallgitter dann auftreten, wenn eine Beugungsrichtung des die Oberfläche des Kristalls bildenden Kreuzgitters tangential, d. h. in der Oberfläche verläuft. Im Zusammenhang mit den soeben erörterten Intensitätsanomalien ergeben sich einige kritische Bemerkungen zu der bisherigen theoretischen Behandlung der Kikuchi-Enveloppen:

Bei der Elektronenbeugung tritt selbstverständlich an der Kristalloberfläche keine vollkommene Reflexion der Materiewelle ein, denn diese dringt ja zum größten Teil in den Kristall ein und ruft hier Raumgitterinterferenzen (Kikuchi-Kegel) hervor. Daher sind die Kikuchi-Enveloppen nicht wie die Woodschen hellen Banden durch mehrfache Beugung der einfallenden Welle an der Kristalloberfläche zu erklären, obwohl man aus der gleichen Lage beider Anomalien zunächst auf einen sehr engen Zusammenhang zwischen den Woodschen hellen Banden und den Kikuchi-Enveloppen schließen möchte. Es drängt sich hier trotzdem die schon 1936 von v. Laue²⁾ ausgesprochene Vermutung auf, daß die Kikuchi-Enveloppen in irgendeinem Zusammenhang mit den Woodschen und Sternschen Intensitätsanomalien stehen. Nach der bisher vorliegenden quantitativen Theorie der Kikuchi-Enveloppen von E. Lamla³⁾ besteht jedoch so gut wie kein Zusammenhang, auch kein Zusammenhang in dem weiteren Sinne

¹⁾ Literaturangaben über Kikuchi-Enveloppen sind in der auf S. 533 zitierten Arbeit von U. Fano angegeben. — ²⁾ M. v. Laue, Phys. ZS. 37, 544. In der auf S. 533 zitierten Arbeit von U. Fano wird auf Anregung von v. Laue die Verwandtschaft zwischen Kikuchi-Enveloppen, Sternschen Dellen und Woodschen hellen Banden erstmalig untersucht. — ³⁾ E. Lamla, Ann. d. Phys. (5) 32, 178.

der Umweganregung, zwischen den Kikuchi-Enveloppen und den Sternschen bzw. Woodschen Intensitätsanomalien. Denn 1. treten in den Lamlaschen Rechnungen keinerlei Produkte von der Form $b_s \cdot b_m$, auf, die auf eine Umweganregung schließen lassen und damit wenigstens im weiteren Sinne einen Zusammenhang zwischen den Kikuchi-Enveloppen und den beiden anderen Intensitätsanomalien erkennen lassen. 2. ist nach den Rechnungen von Lamla die \sim tangential verlaufende Welle, die die Kikuchi-Enveloppen hervorruft, nicht sehr intensitätsstark, sondern ihre Intensität ist sogar wesentlich kleiner als 1.

Lamla legt seinen Rechnungen folgendes Kristallmodell zugrunde: Unterhalb der Ebene $z = D$ ist das Potential der auf die Elektronen wirkenden Kraft dreifach periodisch, und oberhalb dieser Ebene ist das Potential gleich Null gesetzt. Diesen unstetigen Sprung des Potentials an der ebenen Trennfläche $z = D$ verwendete Lamla, um allzu großen mathematischen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen. Lamla bemerkte jedoch schon, daß man eigentlich in Rechnung stellen müßte, 1. daß das Potential an der Kristalloberfläche sich nicht unstetig ändert, 2. daß die Änderung des Potentials an der Oberfläche periodisch in x und y ist.

Da die Kikuchi-Enveloppen nach den v. Laueschen Betrachtungen zweifellos durch eine Wirkung der Kristalloberfläche auf die Elektronen hervorgerufen werden, so werden die Einzelheiten dieses Phänomens sicher besonders stark abhängen von der Wahl der Grenzbedingungen an der Kristalloberfläche. Man müßte deshalb einmal genauer untersuchen, wie sich die Intensitätsverteilung bei der Beugung einer Elektronenwelle an einem Kristall ändert, wenn die Lamlaschen Grenzbedingungen an der Oberfläche abgeändert werden, und ob man durch umfassendere Berücksichtigung des Einflusses der Grenzbedingungen an der Kristalloberfläche nicht auch im Falle der Beugung eines Elektronenstrahles an einem Kristall ähnliche Effekte errechnen könnte, wie sie bei den Sternschen bzw. Woodschen Anomalien auftreten. Diese Untersuchung führt jedoch aus dem Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Ich bin Herrn Prof. W. Lenz für viele wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Hamburg, Institut für Theoretische Physik der Hansischen Universität,
April 1942.

Die Energiegrenze der Spaltungsneutronen aus Uran.

Von W. Bothe und W. Gentner in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1942.)

Nach einer photographischen Methode mit Benutzung der $N^{14}(n, \alpha)$ -Reaktion wurde festgestellt, daß das Energiespektrum der Neutronen, die bei der Uranspaltung durch thermische Neutronen entstehen, bis etwas über 10 e-MV reicht.

1. *Einleitung.* Das Spektrum der Neutronen, die durch Uranspaltung mittels thermischer Neutronen entstehen, interessiert in mehrfacher Hinsicht. Diese Frage ist jedoch noch nicht voll befriedigend geklärt. Halban, Joliot und Kowarski ¹⁾ schätzen die obere Grenze des Neutronenspektrums auf mindestens 11 e-MV. G. v. Droste ²⁾ fand durch genauere Messungen 10,6 e-MV. Dagegen konnten Zinn und Szilard ³⁾ nur Neutronen bis 9,5 e-MV sicher nachweisen.

Bei allen diesen Untersuchungen wurden als Primärneutronen die Photoneutronen aus Beryllium benutzt. Die Energiemessung an den Spaltungsneutronen geschah auf dem Wege über Rückstoßkerne (Wasserstoff, Helium oder Sauerstoff). Wir haben versucht, nach einer anderen Methode Aufschluß über die Energiegrenze der Spaltungsneutronen zu gewinnen.

2. *Methode.* Die Hauptschwierigkeit der Messung besteht darin, daß die primären thermischen Neutronen stets mit schnellen untermischt sind, die viel zahlreicher sind als die zu untersuchenden Spaltungsneutronen. Daher kommen als primäre Neutronenquellen nur solche in Betracht, deren ursprüngliche Energie wesentlich kleiner ist als die der meisten Spaltungsneutronen. Die früheren Autoren benutzten deshalb Photoneutronen aus $Be + RaC\gamma$ oder $ThC''\gamma$. Unsere Messungen wurden mit Neutronen aus der Reaktion



ausgeführt. Bei einer Deuteronenenergie von 0,9 e-MV erhalten diese Neutronen nur maximal 0,65 e-MV.

Für die Energiemessungen an den Spaltungsneutronen wurde die Reaktion



¹⁾ H. v. Halban, F. Joliot u. L. Kowarski, *Nature* **143**, 939, 1939. —

²⁾ Private Mitteilung. Vgl. auch S. Flügge, *Verh. D. Phys. Ges.* **20**, 124, 1939. —

³⁾ W. H. Zinn u. L. Szilard, *Phys. Rev.* **56**, 619, 1939.

ausgenutzt. Es wurden die Energien der bei dieser Reaktion entstehenden α -Teilchen ausgemessen. Der Zusammenhang zwischen der α -Energie und der Neutronenenergie ergibt sich aus der Energiebilanz der Reaktion. Dieses Verfahren bringt zwar eine gewisse Unsicherheit mit sich, weil die Reaktion Resonanzcharakter hat, wie erstmalig Wilhelmy¹⁾ festgestellt hat. Die Resonanzen liegen aber so dicht, daß diese Unsicherheit nicht mehr als wenige 100 e-kV betragen kann.

Die Energiemessung an den α -Teilchen geschah nach einer photographischen Methode. Die von den Spaltungsneutronen im Stickstoff ausgelösten Teilchen fielen auf eine photographische Platte und erzeugten dort Bahnspuren, die unter dem Mikroskop ausgemessen wurden. Diese Methode hat gegenüber Ionisationsmessungen den Vorzug, daß Störungen durch die Hochspannung fortfallen.

3. *Versuchsanordnung* (Fig. 1). Die Primärneutronen wurden durch Beschießen einer Kohlenstoffplatte *C* mit Deuteronen von 0,98 e-MV und 33 μ A erzeugt (magnetisch nicht getrennt). Hierzu diente die früher beschriebene Anlage²⁾, bestehend aus einem elektrostatischen Generator und Kanalstrahlrohr. Der Kohlenstoff war reinstes Elektrographit, so daß eine Beimischung schnellerer Neutronen aus Verunreinigungen praktisch ausgeschlossen war, abgesehen vom Kohlenstoffisotop 13 und etwa gelöstem Deuterium, die aber beide unschädlich sind (siehe Ziff. 6). Die so erzeugten Neutronen von maximal 0,7 e-MV waren etwa 1,3 Curie Rn + Be äquivalent, wie sich aus direkten Messungen, sowie auch aus der N¹³-Aktivität des bestrahlten Graphits ergab.

Die Neutronen fielen auf eine Blechbüchse, die 2 kg U₃O₈ enthielt und oben und seitlich mit 5 cm Paraffin bedeckt war. Dicht unter dem U₃O₈ befand sich eine flache, lichtdichte Dose aus 0,5 bis 1 cm starkem Blei, darunter nochmals 5 cm Paraffin. Auf der Innenseite des Deckels der Bleidose war eine 0,2 cm dicke, gepreßte Platte aus reinem, trockenem Natriumazid (NaN₃) befestigt. Auf dem Boden der Bleidose lag die photographische Platte³⁾ in weniger als 1 mm Abstand vom Natriumazid. Die im Stickstoff ausgelösten α -Teilchen trafen also praktisch mit unverminderter Reichweite auf die photographische Schicht. In der Mitte war ein 1 cm breiter Streifen aus 0,0015 cm dicker Goldfolie zwischen dem NaN₃ und der photographischen Platte ausgespannt, um den Nulleffekt messen zu können.

¹⁾ E. Wilhelmy, ZS. f. Phys. **107**, 769, 1937. — ²⁾ W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **112**, 45, 1939. — ³⁾ „K-Platte“ der Agfa. Der I. G.-Farbenindustrie, insbesondere Herrn Prof. J. Eggert, danken wir sehr für die Herstellung und Überlassung des Plattenmaterials.

Die Bestrahlung dauerte 25 Stunden. Dann wurde die Platte 4 min lang mit Rodinal 1:10 bei 18° entwickelt. Das Ausmessen der Bahnen geschah unter einem Zeiss-Mikroskop mit Okularskala, Kreutztisch und Tiefenmikrometer bei 300facher Vergrößerung. Die Bahnen waren einwandfrei zu erkennen, trotz eines schwachen Untergrundes verstreuter Einzelkörner, die wohl in der Hauptsache von γ -Strahlen herrührten, die in den

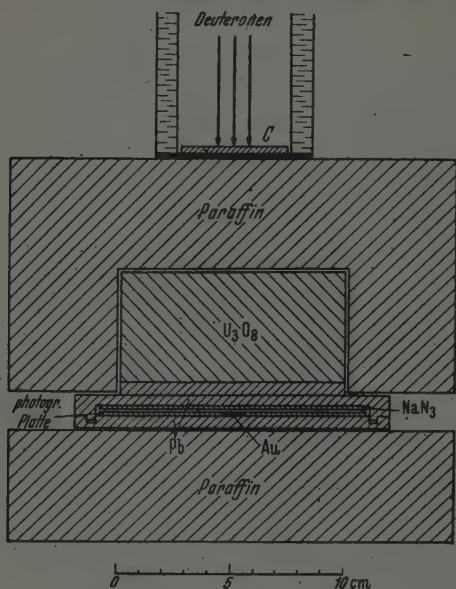


Fig. 1. Versuchsanordnung.

umgebenden Substanzen durch Neutroneneinfangprozesse entstanden (die natürlichen γ -Strahlen des U + UX waren durch die Bleidose genügend abgeschirmt, wie Vorversuche gezeigt hatten). Unter dem Goldstreifen war der Untergrund kaum merklich erhöht durch die schwache Au-Aktivität. Die Horizontalkomponente einer Bahn konnte mit einer Genauigkeit von 1μ bestimmt werden, die Vertikalkomponente etwas weniger genau. Die gemessenen Vertikalkomponenten mußten noch mit dem Brechungsverhältnis der Gelatine multipliziert werden, das zu $\frac{4}{3}$ angenommen wurde. „Bahnen“, die horizontal nahe der Oberfläche der Schicht verliefen, wurden verworfen, weil sie möglicherweise durch Kratzer oder Druckschleier vertäuscht sein konnten.

4. *Eichung der photographischen Platte.* Zur Eichung wurde eine Platte mit einer schwachen, dicht aufgesetzten Poloniumquelle bestrahlt und die α -Bahnen ausgemessen. Die Bahnlängen (zwischen den Mitten des ersten und letzten Kornes gemessen) wiesen eine erhebliche Streuung auf. Diese beruht auf statistischen Schwankungen der Korndichte. Es sei l der mittlere Abstand zwischen zwei Körnern der Bahn. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß das letzte Korn, welches durch das Teilchen entwickelbar gemacht wurde, um die Strecke x_1 vor dem wirklichen Reichweitenende liegt,

$$p(x_1) dx_1 = \frac{1}{l} e^{-x_1/l} dx_1.$$

Entsprechendes gilt für das erste Korn, welches um die Strecke x_2 hinter der Eintrittsstelle des Teilchens liegen möge. Dabei kann nach Versuchen von Wilkins und Helens¹⁾ die Strecke l hier als unabhängig von der Teilchenenergie angenommen werden. Die gesamte scheinbare Reichweitenverkürzung $x = x_1 + x_2$ hat dann die Verteilung

$$p(x) dx = dx \int_0^x \frac{1}{l} e^{-\frac{x-x_1}{l}} \cdot \frac{1}{l} e^{-\frac{x_1}{l}} dx_1 = \frac{x}{l^2} e^{-\frac{x}{l}} dx.$$

Die häufigste scheinbare Reichweitenverkürzung beträgt daher $x = l$, im vorliegenden Falle $2,4 \mu$. Dieser Wert von l ergab sich daraus, daß die α -Bahnen des Po maximal 11 Körner zeigten, bei einer Maximallänge von 24μ . Die damit berechnete Verteilung der scheinbaren Bahnlängen stimmte gut mit der beobachteten überein. Mit der bekannten Luftreichweite der Po- α -Teilchen ergab sich, daß $6,3 \mu$ der Schicht 1 cm Luft entsprechen.

5. *Meßergebnisse.* Es interessiert in erster Linie die obere Grenze des Energiespektrums der Spaltungsneutronen. Deshalb wurden nur solche Bahnen berücksichtigt, deren Horizontalkomponente mehr als $13,5 \mu$ betrug. Die kürzeren Bahnen waren sehr zahlreich, ihre Ausmessung hätte unverhältnismäßig viel Zeit gekostet und nur geringen Wert gehabt, weil die Zahl der Körner auf einer Bahn zu klein war.

Fig. 2 gibt die unmittelbaren Meßergebnisse wieder. Es wurden je $0,35 \text{ cm}^2$ der Platte außerhalb des Goldstreifens (Effekt + Nulleffekt) und unter dem Goldstreifen (Nulleffekt) ausgewertet. Aufgetragen ist die Zahl der Bahnen für jedes Reichweitenintervall von 1 cm Luftäquivalent. Die Differenz der beiden Kurven gibt noch nicht die wahre Verteilung der Reich-

¹⁾ T. R. Wilkins u. H. J. St. Helens, Phys. Rev. 54, 783, 1938.

weiten. Eine Bahn wurde nur dann überhaupt gemessen, wenn ihre Horizontalkomponente $> 13,5 \mu$ war, und mit ihrer vollen Reichweite nur dann, wenn ihre Vertikalkomponente kleiner als die Dicke der photographischen

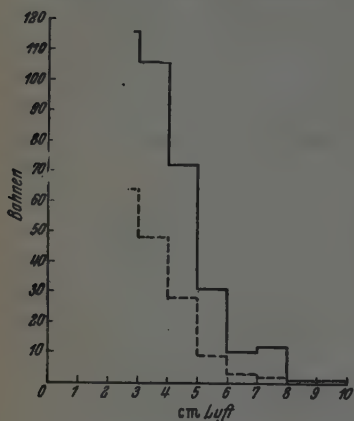
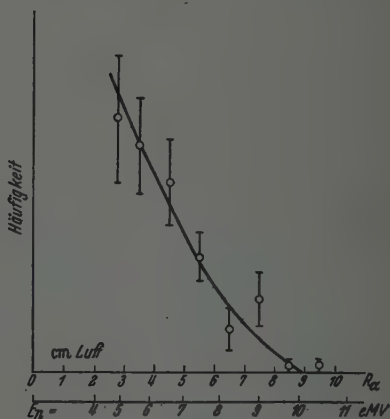


Fig. 2. Meßergebnisse.

— Effekt + Nulleffekt; --- Nulleffekt.

Fig. 3. Reichweiten der Teilchen aus Na N_3 ; Energien der Spaltungsneutronen.

Schicht war; diese betrug 20μ . Die dadurch bedingte Auswahl der Bahnrichtungen ist graphisch leicht zu ermitteln. Durch Umrechnung auf gleiche ausgenutzte Raumwinkelbereiche erhält man die in Fig. 3 dargestellte Reichweitenverteilung.

6. Deutung der Messungen. Der Nulleffekt (unter der Goldfolie) rührt größtenteils von radioaktiver Verseuchung der photographischen Platte her, wie sich an unbestrahlten Platten zeigte. Diese wiesen nicht nur einzelne α -Bahnen auf, sondern auch nicht selten ganze „Sterne“ von maximal vier α -Bahnen, die von einem Punkt ausgingen; diese entsprechen offenbar den vier α -Strahlern Ra , RaEm , RaA , RaC'^1). Neben den Verseuchungsteilchen konnten dann zum Nulleffekt noch Stoßprotonen beitragen, die durch die Spaltungsneutronen in der Gelatine ausgelöst wurden. Von diesen kamen aber nur diejenigen mit kurzer Reichweite sicher zur Beobachtung, die längeren verschwinden wegen ihrer geringen Korndichte meist in dem Untergrund.

Der Überschuß an Bahnen, der außerhalb der Goldfolie auftrat, muß von Teilchen herrühren, die aus dem Natriumazid stammen. Dies können,

¹⁾ Versuche mit länger gelagerten Platten zeigten, daß in der Tat die Häufigkeit der Sterne etwa proportional der Lagerzeit anwächst.

da radioaktive Verseuchung des NaN_3 ausscheidet, praktisch allein die α -Teilchen aus der Reaktion (2) sein. Daneben könnten an sich noch folgende Reaktionen in Betracht kommen:



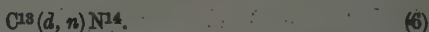
Von der Reaktion (3) ist jedoch bekannt, daß sie mit nichtthermischen Neutronen zum mindesten sehr viel seltener ist als (2); jedenfalls machte sie sich bei den Versuchen von Wilhelmy nicht bemerkbar. Mit thermischen Neutronen liefert Reaktion (3) nur Protonen von < 1 cm Reichweite. Die Reaktionen (4) und (5) scheiden wegen ihrer stark negativen Energietönung ($-4,7$ bzw. $-3,3$ e-MV) und geringen Ausbeute ganz aus.

Nach bekannten Formeln kann man nun den Zusammenhang zwischen den Energien der α -Teilchen und der sie auslösenden Neutronen gemäß Gleichung (2) berechnen; die Energietönung beträgt nach den letzten Massewerten¹⁾ $-0,27$ e-MV. Hierbei geht noch der Winkel ϑ zwischen den beiden Teilchen ein. So ergibt sich z. B. für eine Neutronenenergie von $3,5$ e-MV die maximale α -Energie ($\vartheta = 0^\circ$) zu $3,0$ e-MV, die minimale α -Energie ($\vartheta = 180^\circ$) zu $1,5$ e-MV. Die in Fig. 3 eingetragenen Neutronenenergien E_n sind mit $\vartheta = 0$ berechnet und stellen insofern eine untere Grenze dar für die Neutronen, welche die zugeordnete α -Reichweite erzeugen. Außerdem kommen die α -Teilchen aus dicker Schicht, wodurch ebenfalls das Spektrum nach der energiearmen Seite hin verwaschen erscheint. Schließlich bewirkt auch noch die Schwankung der Korndichte eine gewisse Verwischung nach der Seite kleinerer Energien (Ziff. 4). Über die Form des Neutronenspektrums läßt sich daher nach diesen Messungen nichts aussagen. Wohl aber kann man daraus entnehmen, daß die obere Grenze des Neutronenspektrums mindestens bei etwa 10 e-MV liegt. Diese Zahl kann sich wegen des Resonanzcharakters der Stickstoffumwandlung noch um einige 100 e-kV erhöhen, da nach Wilhelmy der mittlere Abstand zwischen zwei Resonanzstellen höchstens etwa $0,6$ e-MV beträgt. Hiernach erscheint es durchaus wahrscheinlich, daß sich das Spektrum der auslösenden Neutronen mit kleinen Intensitäten bis etwa 11 e-MV erstreckt.

Daß diese energiereichen Neutronen etwa aus der Kanalstrahlröhre kommen, erscheint ausgeschlossen. In der Röhre entstehen zwar außer den

¹⁾ S. Flügge u. J. Mattauch, Phys. ZS. 43, 1, 1942.

energiearmen Neutronen aus C^{12} noch solche aus dem seltenen Kohlenstoffisotop C^{13} gemäß der Reaktion



Wegen der geringen Konzentration des C^{13} sind jedoch diese Neutronen sehr schwach; nach Bonner und Brubaker ¹⁾ tragen sie etwa 1% bei. Außerdem haben sie unter den vorliegenden Bedingungen nur eine Maximalenergie von 5,4 e-MV. Noch kleinere Energie (höchstens 4 e-MV) würden etwaige D-D-Neutronen haben, die durch Hängenbleiben von Deuterium im Kohlenstoff entstehen könnten. Die hier beobachteten schnelleren Neutronen können also nur Spaltungsneutronen aus dem Uran sein.

Zusammenfassung. Durch abgebremste C-D-Neutronen wurden Uran-spaltungen hervorgerufen. Die dabei entstehenden Spaltungsneutronen lösten in einer $Na\ N_3$ -Schicht α -Strahlen aus, nach der Reaktion $N^{14}(n, \alpha)B^{11}$. Die α -Strahlen fielen auf eine photographische Platte, in der ihre Reichweitenverteilung gemessen wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß das Spektrum der Spaltungsneutronen mit geringer Intensität bis etwas über 10 e-MV reicht.

Die Untersuchung wurde im Mai 1940 abgeschlossen.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, 18. März 1942.

¹⁾ F. W. Bonner u. W. M. Brubaker, Phys. Rev. **50**, 308, 1936.

Bemerkungen zu der Arbeit von E. Fues:

„Gibt es Wirbelreibung?“

Von Ernst Mohr, Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1942.)

An Hand einfacher Strömungen werden einige weitere Gründe angeführt, welche auf eine unsymmetrische Spannungsmatrix hinweisen. Auch wird versucht, klarzumachen, daß die von Fues wieder berechneten Spannungen wohl zu einer symmetrischen Matrix gehören (woran wir auch nie gezweifelt haben), jedoch gegenüber jenen Spannungen in erster Annäherung vernachlässigbar sind, welche durch den Transport makroskopischer Bewegungsgröße zustande kommen und einer unsymmetrischen Matrix entspringen.

Einleitung.

In der genannten Arbeit¹⁾ erörtert E. Fues die Frage nach der Spannungsmatrix eines (in laminarer Weise) bewegten Gases, welche er dahin beantwortet, daß diese symmetrisch sei, wie es schon lange vorher Navier und Stokes für Flüssigkeiten beantwortet hätten, und im Gegensatz zu Ausführungen einer Arbeit²⁾ des Verf., welche sich in einer inzwischen erschienenen Note³⁾ präzisiert finden. Da die seinerzeit vom Verf. geäußerten Zweifel an der Symmetrie der Spannungsmatrix auch durch die Fuessesche Arbeit ihm keineswegs zerstreut erscheinen, mögen einige Bemerkungen bzw. Fragen⁴⁾ erlaubt sein, mit dem einzigen Ziel, das Interesse der Physiker auf eine Frage zu lenken, von deren Beantwortung es abhängen wird, wie der Hydrodynamiker den Reibungswiderstand eines Körpers zu berechnen hat. Und zwar sollen der Reihe nach einige Erörterungen von E. Fues und diesbezügliche Entwicklungen von L. Boltzmann⁵⁾ im Hinblick auf die zitierte Note des Verf. durchgesprochen werden.

I. Auf S. 414 betrachtet E. Fues unter 5. die „starre“ Drehströmung auch noch vom bewegten System aus, in der Absicht, einem naheliegenden Fehlschluß zu begegnen und mit dem Resultat, daß sich bei ihm natürlich

¹⁾ E. Fues, ZS. f. Phys. 118, 409–415, 1941. — ²⁾ E. Mohr, Turbulente Strömungen in phänomenologischer Betrachtung, Sammelheft zum 113. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur (1940), S. 85–118. Breslau, Verlag F. Hirt, 1941. — ³⁾ E. Mohr, Luftfahrtforschung 18, 327–330, 1941, Lief. 9. — ⁴⁾ Alle diese Bemerkungen bzw. Fragen hat der Verf. bereits im Sommer 1941 Herrn Prof. v. Laue brieflich mitgeteilt, dem er auch den Hinweis auf Boltzmanns Vorlesungen sowie viele andere Anregungen verdankt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. — ⁵⁾ L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1. Teil. Leipzig, Verlag I. Ambrosius Barth, 1910.

auch jetzt keine Reibungsspannungen ergeben. Dazu sei gesagt: Diese Überlegung scheint uns (im großen ganzen) richtig, jedoch in einem Punkte nicht ganz zu Ende geführt, indem sie wohl die richtige Auswahl der Moleküle hinsichtlich der Richtung trifft, aber außer acht läßt, daß die in seiner Fig. 2c von A bzw. A' durch den Schnitt $S-S$ tretenden Moleküle mit verschiedenen Geschwindigkeiten dort ankommen; ist nämlich v_a die absolute, v_r die relative und v_f die Führungsgeschwindigkeit, so gilt

$$v_a = v_r + v_f; \quad (1)$$

da nun für einen stoßfreien Übertritt v_a konstant ist, so sieht man, was auch anschaulich klar ist, daß die Geschwindigkeit v_r des Moleküls vom bewegten System aus sich in dem Maße ändert, als es über Gebiete von veränderlicher

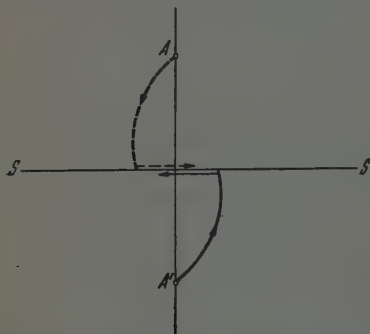


Fig. 1. Zur Impulsbilanz der starren Drehströmung; das Drehzentrum ist in der Richtung von A nach A' weit unterhalb $S-S$ zu denken, die Drehung erfolgt im Uhrzeigersinn.

Führungsgeschwindigkeit streicht.

D. h. aber: das von A kommende Molekül erscheint in $S-S$ als mit einer zusätzlichen Geschwindigkeit nach rechts begabt, analog das von A' kommende mit einer gleich großen Geschwindigkeit nach links (Fig. 1), m. a. W. die äußere Schicht gibt an die weiter innen gelegene Rechtsimpuls, umgekehrt diese an jene Linksimpuls ab, so daß wir dieselben Spannungen erhalten, zu denen wir schon seinerzeit vom ruhenden System aus gelangt sind.

Im übrigen: Wo wurde das Experiment ausgeführt, welches eindeutig zugunsten der Symmetrie entschieden hat? Und ferner: Warum soll Wärmebewegung immer völlig ungeordnet sein? Dies kann doch höchstens lokal in bezug auf ein Volumenelement der Fall sein, wenn man bedenkt, daß durch jede Strömung der vorher im ganzen Raum ungeordneten Wärmebewegung eine Art „Organisation“ aufgezwungen wird, von der keineswegs bekannt, ja uns nicht einmal wahrscheinlich ist, daß sie von selbst erhalten bleibt (natürlich abgesehen von einer reinen Translation). Die nächsten Bemerkungen und Fragen, die wir zu stellen haben, leiten bereits zu dem weiter unten folgenden Vergleich mit Boltzmann über.

Aus Fues Ausführungen unter 4. ab S. 412 geht hervor, daß die von ihm berechneten Spannungen jene sind, welche von der Abweichung der

neuen Geschwindigkeitsverteilung von der Maxwellschen herrühren. Spezialisieren wir nun einmal auf die einfache Strömung der Fig. 2 und vergleichen mit der üblichen Boltzmann-Maxwellschen Ableitung des Schubes für diese Strömung, wie sie z. B. Schaefer ¹⁾ in seinem zweiten Bande auf S. 420 gibt: Dort wird übereinstimmend mit Boltzmann in der Fußnote 2) ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Rechnung auf die Maxwell-Verteilung gegründet sei, was als in erster Näherung erlaubt

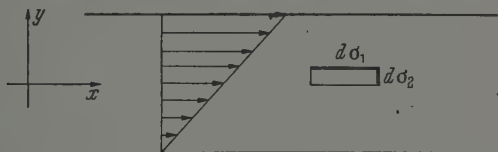


Fig. 2. Die beiden Begrenzungsflächen $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ des schraffierten Volumelementes $d\tau$ sind dick ausgezogen.

angesehen wird (und dies mit Recht, solange die makroskopische Geschwindigkeit klein gegenüber der mittleren mikroskopischen ist). Ein weiterer Unterschied ist der folgende: Nach Fues ergibt sich für die Elemente $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ in Fig. 2 dieselbe Spannung in der x - bzw. y -Richtung, da ja seine



Fig. 3. Der Austausch von Impuls in der x -Richtung längs der Begrenzung $d\sigma_1$ (dick ausgezogen).

Matrix symmetrisch ist. Ebenso liefert die Boltzmannsche Transportbetrachtung für $d\sigma_1$ einen Schub. Frage: Und was ergibt sich als Schub in der y -Richtung, wenn man Boltzmanns Betrachtung auf $d\sigma_2$ anwendet? Soviel wir sehen, der Schub 0, da ja die Koordinate v der makroskopischen Geschwindigkeit $\equiv 0$ ist.

II. Gehen wir nun zu Boltzmann, von dem wir auch die Bezeichnungen übernehmen. Ist (ξ, η) die Molekülgeschwindigkeit, (u, v) die makroskopische Geschwindigkeit, so setzt Boltzmann

$$\xi = u + \mathfrak{x}, \quad \eta = v + \mathfrak{y}, \quad (2)$$

wo $(\mathfrak{x}, \mathfrak{y})$ also die „ungeordnete“ Bewegung relativ zu dem mit der Geschwindigkeit (u, v) bewegten Flüssigkeitsteilchen beschreiben. Spezialisi-

¹⁾ C. Schaefer, Einführung in die Theoretische Physik. Zweiter Band, 2. Auflage. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter, 1929.

sieren wir alsdann wieder auf die Strömung in Fig. 2, und betrachten der Reihe nach den Schub an $d\sigma_1$ in der x -Richtung und den Schub an $d\sigma_2$ in der y -Richtung.

Das Element $d\sigma_1$ (Fig. 3). Beachten wir: Eine Spannung kommt so zustande, daß Impuls transportiert wird. Dazu gehört 1. etwas, was den Transport besorgt und 2. etwas, das transportiert wird. In unserem Falle können wir diese Teile an Hand der Fig. 3 sofort angeben:

1. Das, was transportiert, ist η .
2. Das, was in der x -Richtung transportiert wird, ist $\xi = u + \xi$,
d. h. a) u , b) ξ ,

woraus sich ergibt:

a₁) η und u liefern den Boltzmannschen Transportschub,

b₁) η und ξ liefern einen weiteren Schub, der in erster Annäherung, wie oben erwähnt, vernachlässigbar ist¹⁾, da er lediglich durch die Abweichung der neuen Verteilung (ξ, η) von der Maxwell'schen bedingt ist.

Beachten wir:

a₁') Das Verhältnis von η und u ist unsymmetrisch,

b₁') das Verhältnis von η und ξ ist symmetrisch!

und bemerken dazu gleich noch: Selbst wenn die Transportschube ebenfalls einer symmetrischen Matrix entsprängen [was angesichts des unsymmetrischen Verhältnisses a₁') allerdings unwahrscheinlich ist], müßte die von uns vorgenommene Trennung der Schube in die Anteile a) und b) beachtet werden.

Das Element $d\sigma_2$ (Fig. 4). Hier haben wir vom bewegten Element $d\sigma_2$ aus:

1. Das, was transportiert, ist: ξ .
2. Das, was in der y -Richtung transportiert wird, ist $\eta = v + \eta$,
d. h. a) $v (= 0)$, b) η .

Woraus sich ergibt:

a₂) ξ und $v = 0$ liefern den Transportschub 0;

b₂) ξ und η liefern denselben Schub wie unter b₁).

Der Unterschied der Auffassungen kann also bis jetzt so formuliert werden:

Fues betrachtet allein die Beiträge unter b), die entsprechend der Tatsache, daß das Verhältnis von ξ und η zueinander symmetrisch ist, zu einer symmetrischen Spannungsmatrix Anlaß gibt.

¹⁾ Dagegen sind die „Drucke“ p_1 und p_2 , die aus ξ^2 und η^2 durch Mittelung entstehen, nicht vernachlässigbar, wohl aber wieder deren Abweichungen $p_1 - p$ und $p_2 - p$ von dem mittleren Druck $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$.

Wir betrachten die nach unserer Anschauung in erster Näherung allein maßgebenden Beiträge unter a), die entsprechend der Tatsache, daß das Verhältnis von η , u und ξ , v zueinander unsymmetrisch ist, zu einer unsymmetrischen Matrix führen. Mit anderen Worten: Die Überlegungen von Fues und uns verlaufen auf ganz verschiedenen Ebenen: was Fues berechnet, wird bei uns vernachlässigt und umgekehrt, woraus noch hervorgeht, daß die von Fues erhobenen Einwände also gar nicht uns gelten. Und hier klafft auch die Lücke, die wir, schweren Herzens genug, vorläufig immer noch bei Boltzmann feststellen zu müssen glauben: die allgemeine Ableitung

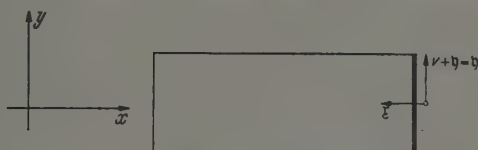


Fig. 4. Der Austausch von Impuls in der y -Richtung längs der Begrenzung $d\sigma_2$ (dick ausgezogen).

seiner Spannungsmatrix auf Grund seiner (auch von Fues herangezogenen) berühmten Transportgleichung (S. 141ff.) scheint uns, wenn man sie auf den Fall der Strömung in Fig. 2 spezialisiert, nicht mit der für diesen Spezialfall von Boltzmann an früherer Stelle (S. 74ff.) durchgeführten Transportbetrachtung übereinzustimmen! Wohl ergibt die Spezialisierung für $d\sigma_1$ einen Schub in Strömungsrichtung, jedoch nicht den von Boltzmann an jener früheren Stelle berechneten Transportschub; dies geht auch daraus hervor, daß jene Spezialisierung für das andere Element $d\sigma_2$ einen gleichgroßen Schub in der y -Richtung ergibt, wogegen die Boltzmannsche Transportbetrachtung einen solchen Schub nicht zu liefern scheint.

Allgemein möchten wir an dieser Stelle sagen, daß wir nicht glauben können, daß ein so kardinaler Unterschied, ob die Spannungsmatrix symmetrisch ist oder nicht, zu seiner Entscheidung einer so komplizierten Gleichung wie der Boltzmannschen Transportgleichung bedarf, sondern daß eine solche Entscheidung viel eher an relativ einfachen Strömungen zu fällen, und erst danach eine für alle Strömungen gültige Begründung zu versuchen ist. Dies werde noch durch die folgende Bemerkung beleuchtet: In seiner elementaren an Hand der Fig. 2 durchgeführten Transportbetrachtung erscheint das Volumenelement $d\tau$ groß gegenüber der mittleren Weglänge λ ; da ferner die Änderung du von u beim Übertritt der Moleküle durch $d\sigma_1$ für den dabei zurückgelegten Weg λ in erster Annäherung

$= \frac{du}{dy} \lambda$ gesetzt wird, bedeutet dies, daß u für das betreffende Volumenelement nicht als konstant angenommen wird, da ja bereits längs einer im Verhältnis zu dz infinitesimalen Umgebung von $d\sigma_1$ Geschwindigkeitsunterschiede von u in Rechnung gestellt werden. Hingegen behandelt Boltzmann in seiner späteren allgemeinen Betrachtung auf Grund der Zerlegung (2) u und v als für das betreffende Volumenelement konstant. Hier drängt sich die Frage auf, was unter der Geschwindigkeitsverteilung in einem Punkte bzw. in einem Volumenelement zu verstehen ist.

Schlußbemerkungen. Zum Schluß möchten wir auch hier nochmals betonen, daß wir keineswegs die Unsymmetrie der Spannungsmatrix behaupten, noch je behauptet haben, sondern lediglich einige (in unseren Augen allerdings schwerwiegende) Gründe anführten, die uns in die Richtung einer unsymmetrischen Matrix zu weisen scheinen. Solange aber die von uns geäußerten Zweifel nicht zerstreut werden können, besteht für uns kein Grund, von der unsymmetrischen Matrix abzuweichen. Und was wir erreichen wollen, ist nur, die Physiker an dieser Frage zu interessieren und sie zu veranlassen, dieselbe so oder so endgültig zu entscheiden, z. B. indem man zeigt, daß unter der Annahme, daß die starre Drehströmung, einmal in Gang gebracht, in einer Bezeichnungsweise von Laues „ungehemmt“ erfolgt (wobei die Wände dann als absolut glatt vorauszusetzen sind), dieser Zustand nicht der wahrscheinlichste ist, mit anderen Worten, die Entropie keinen stationären Endwert erreicht hat. *Zusatz bei der Korrektur:* Dieser Endwert scheint uns vielmehr erst erreicht, wenn infolge der Zusammenstöße der Moleküle das Gas zu einem makroskopisch ruhenden geworden ist. Man sieht, daß in dieser Formulierung die Frage mit den Mitteln der kinetischen Gastheorie sich beantworten lassen müßte, was Verf. auch Herrn Geheimrat Sommerfeld, München, brieflich Anfang Mai d. J. mitgeteilt hat.

Der absolute Diamagnetismus der Supraleiter.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

(Eingegangen am 22. Mai 1942.)

Es wird besprochen, daß die Annahme $\chi = - (4\pi)^{-1}$ und die von abschirmenden Oberflächenströmen (Londonsche Theorie und verwandte Auffassungen) bei einfach zusammenhängenden Supraleitern im umgebenden Raum zwar auf dieselbe Feldverteilung führen, innerhalb des Supraleiters, also in engen Bohrungen parallel zu den Kraftlinien, dagegen nicht. Nach der ersteren Theorie müßten dort größere magnetische Feldstärken als im Außenraum auftreten, nach der letzteren verschwindet eben dort die Feldintensität, wie das auch experimentell bewiesen ist. Einige Paradoxa, auf die man durch nicht strenge Auseinandersetzung beider Theorien geführt wurde, werden aufgeklärt.

Bekannterweise kann man das ganze magnetische Verhalten eines einfach zusammenhängenden Supraleiters, also auch den Meissner-Ochsenfeld-Effekt¹⁾, einfach unter der Annahme $\mu = 0$ beschreiben²⁾. Bei mehrfach zusammenhängenden Körpern ist das jedoch nicht mehr möglich. Z. B. kann man den in einem Metallring auftretenden Strom nicht mehr mit Hilfe der Hypothese $\mu = 0$ erklären. Aber selbst bei einem einfach zusammenhängenden Körper kann unter der letzteren Annahme die Verteilung der magnetischen Feldintensität nur im Außenraum beschrieben werden. In Bohrungen und Hohlräumen berechnet man dagegen ganz andere Feldstärken mit Hilfe der Annahme $\mu = 0$, wie nach der Londonschen Theorie. Diese Bohrungen müssen dabei gar nicht so weit geführt gedacht werden, daß sie den einfachen Zusammenhang des Körpers aufheben. Die experimentellen Ergebnisse entscheiden in diesen Fällen immer zugunsten der Londonschen Theorie.

In einer sehr interessanten Arbeit hat neuerdings Koch³⁾ auf die Paradoxa verwiesen, welche entstehen, wenn man in die für normal diamagnetische Körper hergeleiteten Formeln, um dieselben auf Supraleiter anwenden zu können, $\mu = 0$ einsetzt. Das Wesen der Sache liegt immer darin, daß zwar auch bei normal diamagnetischen Körpern man im Innern dieser Körper (in zur Feldrichtung parallelen schmalen Hohlräumen) größere Feldstärken berechnet wie im Außenraum, jedoch ist dieser Unterschied ganz

¹⁾ W. Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787, 1933; W. Meissner u. T. Heidenfeich, Phys. ZS. **37**, 449, 1936. — ²⁾ Vgl. z. B. K. Steiner u. P. Grassmann, Supraleitung. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1937; D. Schoenberg, Superconductivity. Cambridge, University Press, 1938. —

³⁾ K. M. Koch, ZS. f. Phys. **118**, 1, 1941.

belanglos, weil ja der Diamagnetismus immer sehr klein ist. Ganz anders werden dagegen die Verhältnisse, wenn man bei Supraleiter $\chi = -(4\pi)^{-1}$ setzt. Schon bei einer Vollkugel wird in diesem Falle die innere Feldstärke das $3/2$ -fache der des homogenen Feldes im Außenraum, und die Verhältnisse werden noch viel krasser bei einer Hohlkugel; wenn die Schale derselben entsprechend dünn ist, so werden nach dieser Methode an den Polkappen enorm hohe Feldstärken berechnet. Es sei bezüglich dieser Frage auf die Arbeit von Koch verwiesen.

1. Um dieses Paradoxon näher betrachten zu können, vergegenwärtigen wir uns als einfachsten Fall, der mathematisch überhaupt behandelt werden kann, den eines diamagnetischen Halbraumes. Nehmen wir also an, daß die Ebene $x = 0$ die Trennungsfläche ist, links davon haben wir ein Vakuum und rechts ein Medium, das die Suszeptibilität χ besitzt. Wir machen den folgenden Ansatz für das Potential

$$\varphi = -H_0 x + 2\pi\omega \sqrt{x^2}, \quad (1)$$

wo ω die Flächendichte der induzierten magnetischen Ladung und H_0 die magnetische Feldstärke, die bei Abwesenheit des dielektrischen Mediums vorhanden wäre, bedeuten.

Für das zweite Glied, das bei der Berechnung von $\partial\varphi/\partial x$ aus (1) folgt, erhalten wir dann, je nachdem ob wir uns von der positiven oder negativen Richtung entlang der X-Achse dem Punkt $x = 0$ nähern, dort zwei verschiedene Werte für dieses Glied. Wenden wir die bekannten Randbedingungen

$$\varphi_i = \varphi_e \quad (2)$$

und

$$-\mu \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = -\frac{\partial \varphi_e}{\partial n} \quad (3)$$

an, so erhalten wir aus der letzteren

$$\mu(H_0 - 2\pi\omega) = H_0 + 2\pi\omega, \quad (4)$$

also

$$\omega = \frac{H_0}{2\pi} \frac{\mu - 1}{\mu + 1} = H_0 \frac{\chi}{1 + 2\pi\chi}. \quad (5)$$

Aus (1) und (5) folgt für die magnetische Feldintensität außerhalb und innerhalb des dielektrischen Mediums

$$H_e = H_0 \left(1 + 2\pi \frac{\chi}{1 + 2\pi\chi} \right) \quad (6)$$

und

$$H_i = H_0 \left(1 - 2\pi \frac{\chi}{1 + 2\pi\chi} \right). \quad (7)$$

Bei den analogen dielektrischen Erscheinungen und bei dem Paramagnetismus ist χ positiv, also ist (7) immer kleiner als H_0 , die Feldstärke wird innen abgeschwächt. Bei diamagnetischen Körpern ist zwar χ negativ und deshalb (7) größer als H_0 , da jedoch bei normaler Diamagnetica die Suszeptibilität der Volumeneinheit von der Größenordnung 10^{-6} ist, so ist H_i nur ganz unwesentlich größer als H_0 . Setzen wir dagegen für Supraleiter den Wert $\chi = -(4\pi)^{-1}$ ein, der aus der Hypothese $\mu = 0$ folgen würde, so haben wir aus (6) und (7)

$$H_a = 0 \quad (8)$$

und

$$H_i = 2H_0, \quad (9)$$

also einen sehr großen Wert im absolut diamagnetischen Körper.

Der hier besprochene Fall ist theoretisch der einfachste, ist aber experimentell schwer zu verwirklichen. Ein diamagnetisches, in der Richtung der Kraftlinien langgestrecktes Parallelepiped im homogenen Feld steht zu diesem Falle am nächsten, wenn wir die Feldstärken innerhalb und außerhalb in der Nähe der zu den Kraftlinien senkrecht stehenden Grenzfläche nicht weit vom Mittelpunkt dieser Fläche messen würden. Selbstverständlich würde man feststellen, daß (9) nicht erfüllt ist.

Der nächst einfachste Fall ist der einer unendlichen planparallelen diamagnetischen Platte im homogenen Feld. Machen wir den Ansatz

$$\varphi = -H_0 x + 2\pi\omega \sqrt{x^2} - 2\pi\omega \sqrt{(x-d)^2}, \quad (10)$$

wo d die Dicke der Platte bedeutet, so folgt aus den bekannten Randbedingungen, wie im vorigen Falle für das Feld innerhalb der Platte,

$$H_i = H_0 \left(1 - \frac{4\pi\chi}{1 + 4\pi\chi}\right) \quad (11)$$

und im Außenraum

$$H_a = H_0. \quad (12)$$

Im Falle des absoluten Diamagnetismus würde aus (11) das absurde Resultat

$$H_i = \infty \quad (13)$$

folgen. Man vergleiche dieses Resultat mit dem vorher erwähnten bei der dünnwandigen Hohlkugel erhaltenen.

Experimentell am einfachsten zu verwirklichen ist dagegen der Fall einer diamagnetischen Kugel im homogenen Feld. Besonders der analoge

dielektrische Fall¹⁾ wurde schon sehr oft behandelt. Setzen wir also für das Potential innerhalb und außerhalb der Kugel

$$\varphi_i = -H_0 x - A x \quad (14)$$

und

$$\varphi_a = -H_0 x + B \frac{x}{r^3}, \quad (15)$$

so folgt bekannterweise aus den Randbedingungen

$$A = -H_0 \frac{\mu - 1}{2 + \mu} \quad (16)$$

und

$$B = H_0 a^3 \frac{\mu - 1}{2 + \mu}. \quad (17)$$

x bedeutet die Koordinate parallel zu dem homogenen äußeren Felde und a den Halbmesser der Kugel. Aus (14), (15), (16) und (17) folgt für die Feldstärken innerhalb und außerhalb der Kugel

$$H_i = H_0 \left(1 - \frac{\mu - 1}{2 + \mu}\right) \quad (18)$$

und

$$H_a = H_0 \left\{ \frac{\partial x}{\partial n} - a^3 \frac{\mu - 1}{2 + \mu} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{x}{r^3} \right) \right\}, \quad (19)$$

wo n die Richtung der Normalen der Potentialflächen bedeutet.

Setzt man im Falle des absoluten Diamagnetismus $\mu = 0$ ein, so erhält man aus (18)

$$H_i = \frac{2}{3} H_0 \quad (20)$$

und aus (19) am Pol der Kugel (ganz nahe zur Begrenzungsfläche)

$$(H_a)_{r=a} = 0. \quad (21)$$

Wir sehen also wieder aus (20), daß nach dieser Auffassung das innere Feld bei Supraleiter bedeutend größer als das äußere homogene Feld sein müßte (bei dielektrischen und paramagnetischen Körpern ist es dagegen kleiner).

Diese Auffassung der Supraleitung widerspricht jedoch so der London'schen Theorie wie der Erfahrung.

¹⁾ Vgl. z. B. Abraham-Becker, Theorie der Elektrizität, Bd. I, S. 77. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1930.

2. London¹⁾ betrachtet einen Supraleiter bekannterweise als ein sehr großes diamagnetisches Atom. Die aus der Quantenmechanik folgende Gleichung

$$j = -\frac{e^2}{mc} \psi_0^2 A, \quad (22)$$

wo A das Vektorpotential des magnetischen Feldes, e und m Ladung und Masse des Elektrons und j unter Vernachlässigung von höheren Gliedern den elektrischen Strom im Atom bedeuten (dieser Stromanteil verursacht die diamagnetischen Erscheinungen), folgt, wenn wir die Rotation bilden,

$$c \operatorname{rot} j = -\frac{e^2}{m} \psi_0^2 H. \quad (23)$$

Analog zu (23) schreibt London für einen ganzen Supraleiter

$$c \operatorname{rot} \Lambda J = -H, \quad (24)$$

wo Λ eine Konstante ist. Mit Hilfe der Maxwellschen Gleichung

$$\operatorname{rot} H = \frac{1}{c} J \quad (25)$$

hat man dann weiter

$$\Lambda c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} H = -H, \quad (26)$$

oder

$$\Lambda c^2 \Delta H = H. \quad (27)$$

Daraus folgt, daß das magnetische Feld schon in einer Tiefe von $c\sqrt{\Lambda}$ auf seinem e -ten Teile abgeklungen ist. Berechnen wir noch die Rotation von (26), so folgt

$$\Lambda c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} J = -J, \quad (28)$$

also nimmt die Stromintensität nach demselben Gesetz von der Oberfläche des Supraleiters an ab.

Aus der „Beschleunigungsgleichung“, die einfach nur frei bewegliche Elektronen im Supraleiter annimmt,

$$\lambda \dot{J} = E, \quad \lambda = \frac{m}{n e^2}, \quad (29)$$

wo n die Zahl der freien Elektronen im Volumenelement bedeutet, folgt, wenn wir die Rotation von (29) bilden, mit Hilfe der Maxwellschen Gleichung

$$c \operatorname{rot} E = -\dot{H}, \quad (30)$$

$$\operatorname{rot} \lambda \dot{J} = -\frac{1}{c} \dot{H}. \quad (31)$$

¹⁾ F. u. H. London, Proc. Roy. Soc. London (A) 149, 71, 1935; Physica 2, 341, 1935; F. London, Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 24, 1935; Physica 3, 450, 1936; Nature 137, 991, 1936; 140, 793, 834, 1937; F. London, Une conception nouvelle de la supra-conductibilité. Paris, Hermann et Cie., 1937 (Actualités scientifiques et industrielles No. 458); Phys. Rev. 51, 678, 1937; E. Schrödinger, Nature 137, 824, 1936.

Da andererseits

$$\frac{1}{c} J = \text{rot } H \quad (32)$$

ist, so folgt aus (31) und (32)

$$\text{rot rot } \lambda \dot{H} = -\frac{1}{c^2} \dot{H} \quad (33)$$

oder

$$\lambda c^2 \Delta \dot{H} = \dot{H} \quad (34)$$

und nach der Zeit integriert

$$\lambda c^2 \Delta (H - H_0) = H - H_0. \quad (35)$$

Um in diesem Falle den Meissner-Ochsenfeld-Effekt erklären zu können, muß noch willkürlich.

$$H_0 = 0 \quad (36)$$

gesetzt werden.

Differenzieren wir (24) nach der Zeit, so folgt mit Hilfe von $\dot{H} = -\text{crot } E$

$$\text{rot } (\lambda \dot{J} - E) = 0. \quad (37)$$

Der eingeklammerte Ausdruck in (37) muß also als Gradient einer Funktion darstellbar sein. Ursprünglich identifizierte London ¹⁾ diese Funktion mit der Dichte, daraus würde aber ein Eindringen der elektrischen Feldstärke in den Supraleiter folgen, was experimentell widerlegt wurde ²⁾, die Joulesche Wärme könnte außerdem nach dieser Auffassung, wie Laue und London ³⁾ gezeigt haben, negativ werden. London läßt deshalb diese Funktion verschwinden.

Cook ⁴⁾ hat, ausgehend von der Beschleunigungstheorie, das zur Erklärung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes notwendige Verschwinden von H_0 aus einem Variationsprinzip hergeleitet und erhielt auf diesem Wege zur Londonschen Theorie analoge Resultate.

Welker ⁵⁾ hat auf Grundlage der Elektronentheorie der Metalle eine Theorie des Londonschen Diamagnetismus ausgearbeitet, nach welcher bei tiefen Temperaturen das Zustandekommen des den Diamagnetismus kompensierenden Paramagnetismus auf dem Wege verhindert wird, daß in der quasikristallin angenommenen Elektronenflüssigkeit die benachbarten

¹⁾ F. London, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 71, 1935. — ²⁾ H. London, ebenda **155**, 102, 1935. — ³⁾ M. v. Laue u. F. u. H. London, ZS. f. Phys. **96**, 359, 1935. — ⁴⁾ Emory Cook, Phys. Rev. **58**, 357, 1940. — ⁵⁾ H. Welker, Phys. ZS. **39**, 920, 1938; Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. 1938, S. 115; ZS. f. Phys. **114**, 525, 1939; A. Sommerfeld ebenda **118**, 467, 1941.

Elektronen infolge der magnetischen Austauschwechselwirkung ihre Bewegungsrichtungen nicht umkehren können.

3. Bezüglich unserer Betrachtungen ist jedoch nur die durch (27) und (28) bzw. (35) und (36) ausgedrückte Gesetzmäßigkeit wichtig, nach der das magnetische Feld und der elektrische Strom im Supraleiter nicht eindringen können, sondern nur auf eine sehr dünne Oberflächenschicht beschränkt bleiben. Das vom elektrischen Strom herrührende Magnetfeld hebt dabei die Wirkung des äußeren Feldes auf.

Für die Konstante λ in (27) würde nach der Wellenmechanik [vgl. (29)]

$$\lambda = \frac{m}{n e^2} \quad (38)$$

folgen, wo n die Zahl der supraleitenden Elektronen in der Volumeneinheit ist. Setzt man n gleich der Zahl der Valenzelektronen, so erhält man nach London¹⁾ für die Größenordnung der Tiefe $D = \sqrt{\lambda c^2}$, in der das magnetische Feld auf seinen e -ten Teil abgenommen hat, 10^{-6} cm, berücksichtigt man dagegen nur die Elektronen, die nicht in ihrem tiefsten Zustande bei der Übergangstemperatur sind, so folgt $D \sim 10^{-4}$ cm.

Experimentell wurde diese Eindringtiefe schon auf verschiedenen Wegen ermittelt. Appleyard, Bristow, London und Misener²⁾ haben zu diesem Zwecke die Sprungtemperaturen von dünnen Quecksilberfilmen gemessen und erhielten so bei $2,5^\circ \text{K}$ $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ cm. Schönberg³⁾ experimentierte mit kolloidalem Hg und schätzte dabei D für höchstens 10^{-8} cm. [Wird die Eindringungstiefe mit der Teilchengröße vergleichbar, so fällt die Suszeptibilität unter $-(4\pi)^{-1}$]. Casimir⁴⁾ entwickelte eine unabhängige Methode, die auf der Messung der Gegeninduktivität von zwei auf einem massiven Hg-Kern gewickelten Spulen beruht. Er erhielt D von der Größenordnung 10^{-6} cm. λ soll also für massives Hg geringer sein als für dünne Schichten.

Noch vor dem Erscheinen der Londonschen Arbeiten berechneten Becker, Heller und Sauter⁵⁾, daß bei einer rotierenden supraleitenden Kugel eine Stromhaut von der Dicke 10^{-6} cm an der Oberfläche auftritt, deren magnetisches Feld dann das Mitrotieren der inneren Elektronen bewirkt. Die bei einem ruhenden Supraleiter infolge eines äußeren magnetischen Feldes auftretende Stromhaut besitzt dieselbe Dicke.

¹⁾ H. London, Proc. Roy. Soc. London (A) 152, 650, 1935. — ²⁾ E. T. S. Appleyard, I. R. Bristow u. H. London, Nature 143, 433, 1939; E. T. S. Appleyard, I. R. Bristow, H. London u. A. D. Misener, Proc. Roy. Soc. London (A) 172, 540, 1940. — ³⁾ R. Schönberg, Proc. Roy. Soc. London (A) 175, 49, 1940. — ⁴⁾ H. B. G. Casimir, Physica 7, 887, 1940. — ⁵⁾ R. Becker, G. Heller u. F. Sauter, ZS. f. Phys. 85, 772, 1933.

Laue¹⁾ hat theoretisch bewiesen, daß die Stromverteilung, welche das Eindringen eines Magnetfeldes im Supraleiter verhindert, die kleinste Energie hat.

4. Wir sehen also, daß man bei einem einfach zusammenhängenden Supraleiter zwar die im Außenraum auftretende magnetische Feldverteilung auch aus den sich auf den normalen Diamagnetismus beziehenden Formeln, wenn man in denen $\mu = 0$ bzw. $\chi = -(4\pi)^{-1}$ setzt und auch aus der Auffassung, daß Oberflächenströme am Supraleiter das Eindringen des Magnetfeldes verhindern, erklären kann. Innerhalb des Supraleiters führen die zwei Theorien jedoch zu ganz verschiedenen Resultaten. Setzt man nämlich in die Formeln für diamagnetische Körper $\chi = -(4\pi)^{-1}$ ein, so bedeutet das, daß an der vorderen Grenzfläche von einem Supraleiter eine freie magnetische Ladung vom selben Vorzeichen wie die Ladung, welche das äußere Feld verursacht, induziert wird. Die Folge davon ist, daß im Supraleiter (also in einer zu den Kraftlinien parallelen engen Bohrung) die Feldstärke größer wird als die, welche ohne Vorhandensein des Supraleiters auftreten würde. Bei normal diamagnetischen Körpern ist das tatsächlich so, jedoch ist dort diese Erhöhung wegen der kleinen Größenordnung der Suszeptibilität ganz unwesentlich. Bei Supraleiter würde jedoch das sehr bedeutend werden, wie das unsere Beispiele im ersten Teil dieser Arbeit beweisen. Nach der Londonschen Theorie (und auch nach der Beschleunigungstheorie, wenn man darin auch noch $H_0 = 0$ setzt) dringt das magnetische Feld nur in eine sehr dünne Oberflächenschicht des Supraleiters ein, und nimmt dort exponentiell ab, im Innern des Supraleiters ist also eben mehr gar kein magnetisches Feld vorhanden. Die vorher erwähnten Experimente beweisen alle, daß das auch tatsächlich so ist. Man kann also aus dem, daß die mit Hilfe der Auffassung $\chi = -(4\pi)^{-1}$ berechnete innere Feldstärke irgendwo im Supraleiter die kritische Feldintensität übertrifft, nicht den Schluß ziehen, daß dort der supraleitende Zustand zerstört wird, weil ja diese Feldstärke keine physikalische Realität besitzt.

Viele scheinbare Widersprüche, die man im Zusammenhang mit dem Problem der Supraleiter gefunden hat, also auch das sehr interessante, von Koch entdeckte Paradoxon, beruhen darauf, daß die zwei erwähnten Theorien im Außenraum zwar auf dieselben Resultate führen, innerhalb des Supraleiters jedoch nicht. Man kann diesen Sachverhalt auch noch so ausdrücken, daß die aus den Formeln für den normalen Diamagnetismus ausgehende Theorie, die im ganzen Supraleiter $\mu = 0$ setzt, einen absoluten

¹⁾ M. v. Laue, Sitzungsber. Preuß. Akad. 1937, S. 240.

Diamagnetismus postuliert, bei dem jeder Baustein (Atom, Ion, freies Elektron oder eventuell auch größere Einheiten) einen der Volumenssuszeptibilität $\chi = -(4\pi)^{-1}$ entsprechenden Teil der Suszeptibilität besitzt, nach der Londonschen Theorie (und analoge Auffassungen) dagegen der ganze Supraleiter nur ein riesiges diamagnetisches Atom ist. Die erwähnten Experimente entscheiden dabei selbstverständlich alle zugunsten der Londonschen Theorie. Man könnte zwar noch vielleicht behaupten, daß der experimentelle Befund, daß sehr kleine Teilchen noch nicht den absoluten Diamagnetismus zeigen, auch nach der anderen Theorie deutbar wäre, aber die Experimente von de Haas und Guinau¹⁾ beweisen, daß innerhalb eines Supraleiters die magnetische Feldintensität gleich Null ist. Die genannten Verfasser haben auch die Feldintensität in einer engen zu den Kraftlinien parallelen Bohrung bei einer Kugel gemessen und statt dem aus der diamagnetischen Theorie folgenden Werte $\frac{3}{2} H_0$ den Wert Null erhalten, wie das der Londonschen Theorie entspricht.

Der aus den Formeln des normalen Diamagnetismus ausgehenden Theorie entsprechen also einfache Schichten an den Grenzflächen des Supraleiters, der Londonschen Theorie dagegen magnetische Doppelschichten. Die magnetische Feldintensität würde nach der ersteren Theorie im Innern größer werden, nach der letzteren verschwindet sie, wie das auch sein muß.

Budapest, Philosophische Fakultät der Universität, Mai 1942.

¹⁾ W. J. de Haas u. O. A. Guinau, *Physica* 3, 182, 534, 1936. Bezüglich der im Übergangszustande auftretenden Erscheinungen vgl. L. Schubnikow u. I. Nakhutin, *Nature* 139, 589, 1937 und A. Shalnikow, *Journ. Phys. USSR.* 2, 477, 1940.

(Mitteilungen aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

Über die Kathodenzerstäubung bei schiefe Aufprall der Ionen.

Von H. Fetz.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1942.)

Es wird experimentell festgestellt, daß die spez. Zerstäubung dünner Drähte auch bei großen freien Weglängen mit abnehmender Drahtdicke stark ansteigt, und es wird gezeigt, daß die wesentlichste Ursache dafür der schiefe Aufprall der Ionen auf die Drahtoberfläche sein dürfte.

1. *Einleitung.* Bei Zerstäubungsmessungen *) mit sehr kleinen Ionen- geschwindigkeiten, wo die innerhalb einer noch tragbaren Versuchsdauer abgestäubten Mengen sehr klein sind, besteht die Gefahr, daß Oberflächen- schichten das Meßergebnis stark beeinflussen. Um den störenden Einfluß derartiger Schichten sicher ausschalten zu können, muß nach einem Ver- fahren gesucht werden, das es gestattet, mehrere aufeinanderfolgende Be- stimmungen durchführen zu können, ohne daß die Probe aus dem Vakuum genommen werden muß. Den Weg, den Mayer und Güntherschulze¹⁾ einschlugen: nämlich die Massenbestimmung der Proben mittels einer in das Vakuum eingebauten Waage durchzuführen, ist zwar gangbar, stößt aber auf beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten, wenn sehr kleine Massenänderungen bestimmt werden sollen. Wesentlich bequemer ist die von der General-Electric Company²⁾ angegebene Methode: Die Massen- änderung einer drahtförmigen Zerstäubungsprobe aus der Widerstands- erhöhung zu bestimmen, die diese bei der Zerstäubung infolge der Dicken- abnahme erfährt.

Bei Zerstäubungsmessungen nach dieser Methode fand Limbach 1939 im Rahmen einer nichtveröffentlichten Diplomarbeit, daß die Zerstäubungs- werte dünner Drähte ganz beträchtlich höher sind, wie sie unter analogen Bedingungen an ebenen Zerstäubungsproben erhalten werden. Es scheint dies zunächst nichts Neues zu sein, denn auch Güntherschulze³⁾ hat eine derartige Beobachtung gemacht, als er Kupferdrähte in einer Wasser-

*) Sämtliche Messungen dieser Arbeit hat Herr Bernt Hesselberg- Berntzen im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt (vgl. Schlußwort).

— ¹⁾ K. Mayer u. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 62, 607, 1930. —

²⁾ General-Electric-Company, Phil. Mag. 45, 98, 1923. — ³⁾ A. Günther- schulze, ZS. f. Phys. 38, 575, 1926.

stoffentladung relativ hohen Gasdruckes zerstäubte, und hat dies darauf zurückgeführt, daß um so mehr der bereits zerstäubten Metallpartikel zum Draht zurückdiffundieren, je dicker der Draht ist. Während bei Güntherschulze das Verhältnis Drahtdurchmesser zu freier Weglänge im Gas so ist, daß diese Erklärung sehr plausibel erscheint, muß im vorliegenden Fall nach einer völlig anderen Deutung gesucht werden. Der Effekt wurde bei einem Gasdruck beobachtet, wo die freie Weglänge sehr groß gegen die Dicke der verwendeten Zerstäubungsdrähte war.

Schon damals wurde erwogen, diesen überraschenden Befund darauf zurückzuführen, daß mit abnehmendem Krümmungsradius der Zerstäubungsdrähte die Ionen immer mehr tangential auf der Drahtoberfläche auftreffen und dadurch gegenüber dem senkrechten Aufprall eine starke Zunahme der Zerstäubung bewirken. Es wäre damit ein Analogon zur Sekundärelektronenemission gefunden, wo ebenfalls schräger Aufprall der Primärelektronen eine Vergrößerung der Ausbeute an Sekundärelektronen bewirkt. Zur Sicherstellung dieser Vermutung waren eingehendere Messungen erforderlich, die leider erst Ende 1941 fortgesetzt werden konnten.

2. Versuchsanordnung. Das Entladungsgefäß ist in Fig. 1 dargestellt. Zwischen dem Hg-Teich und der mit Gummi gedichteten, als Verschlussschleife ausgebildeten Anode brennt ein Quecksilberbogen. Der kugelige untere Teil des Gefäßes dient als Kondensationsfläche für den vom Kathodenfleck erzeugten Hg-Dampf. Das ganze Gefäß befindet sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur durch ein Kontaktthermometer auf etwa $1/10^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wird. Durch die scheibenförmige Hilfsanode *H* wird der Hg-Dampf des Kathodenfleckes vom Meßraum abgehalten und an die Kondensationsflächen geleitet. Die drahtförmigen Zerstäubungsproben werden an den beiden im Anodendeckel eingekitteten Durchführungen aufgehängt. Legt man nun an den völlig vom Entladungsplasma umspülten Zerstäubungsdraht eine in bezug auf das Potential des Plasmas negative Spannung, so umgibt er sich mit einer dünnen Langmuir-Schicht, in der die dem Plasma entzogenen Ionen auf den Draht zu beschleunigt werden. Um einfache Verhältnisse zu haben, dürfen in dieser Langmuir-Schicht so

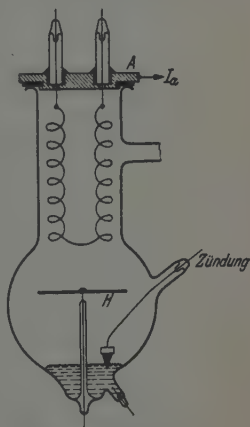


Fig. 1. Schnitt durch das Versuchsgefäß.

gut wie keine Zusammenstöße zwischen Ionen und Gasmolekülen erfolgen, denn nur dann erreichen alle Ionen den Draht mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit, nämlich der Geschwindigkeit, die der vollen durch-fallenen Schichtspannung entspricht. Beim Quecksilberdampfbogen kann der Dampfdruck ohne weiteres so klein gewählt werden, daß diese Bedingung hinreichend erfüllt ist. Als Badtemperatur wurde für alle Versuche 28° C gewählt. Der im Gefäß sich einstellende Sättigungsdampfdruck beträgt dann $1,5 \cdot 10^{-3}$ Torr. Unter Berücksichtigung der infolge der Entladung entstehenden Temperaturerhöhung kann mit einer freien Ionenweglänge von 3 bis 4 cm gerechnet werden. Die freie Weglänge ist also mindestens zehnmal größer als die Langmuir-Schichten dick sind, und verglichen mit den Drahtdurchmessern der Zerstäubungsproben, die zwischen 0,06 und 0,6 mm lagen, ist der Unterschied noch größer. Unter diesen Umständen kann auch von einer Rückdiffusion der einmal zerstäubten Teilchen auf den Draht gar keine Rede mehr sein.

Bei der eigentlichen Kathodenzerstäubung, wo die Zerstäubungsprobe als Kathode einer Glimmentladung dient, ist der Gasdruck fast stets so groß, daß dort die Rückdiffusion und die Zusammenstöße der Ionen im Kathodenfall unbedingt berücksichtigt werden müssen. Die Verhältnisse werden dadurch soviel komplizierter, daß es sehr schwierig sein dürfte, mit dieser Methode zu den Gesetzmäßigkeiten der eigentlichen Teilchenablösung von der Metalloberfläche vordringen zu können.

Die Verwendung von Hg-Dampf als Entladungsmedium hat ebenfalls wesentliche Vorteile gegenüber allen anderen Entladungsgasen einschließlich den Edelgasen. Außer der chemischen Inaktivität hat man den Vorteil, daß man die versuchstechnisch sehr lästige Pastekathode umgehen kann, ferner daß man ohne komplizierte Gasreinigungsverfahren und umständliches Ausheizen der Versuchsgefäße sehr gute Fremdgasfreiheit erreichen kann. Es muß nur darauf geachtet werden, daß zum Reinigen der Dichtungsgummiringe nur Apiezonöl verwendet wird, keinesfalls Benzol, Benzin u. ä. Gelangen nämlich flüchtige Kohlenwasserstoffe in die Entladung, so entstehen störende Kohlenstoffabscheidungen auf den Zerstäubungsproben.

Um größere Drahtlängen im Versuchsgefäß unterbringen zu können, mußte der Draht gewandelt werden. Der Windungsabstand wurde aber stets so weit gewählt, daß das Plasma noch bequem in das Innere der Wendel eindringen konnte. Als Material für die Drähte wurde Molybdän verwendet, das sich bekanntlich völlig passiv gegen Quecksilber verhält. Die Drahtmaterialien wurden von den Deutschen Edelstahlwerken in einwandfreier Ausführung geliefert.

Stäubt man je Meßpunkt nur 1 bis 2% der gesamten Drahtmasse ab, so hat sich auch nach mehreren Messungen die Drahtdicke nur wenig geändert, so daß man diese kleine Dickenänderung noch leicht als Korrektur berücksichtigen kann. Wenn man sich aber auf so kleine Abstäubungen je Meßpunkt beschränkt, so muß nach jedem Zerstäubungsversuch der Drahtwiderstand auf einige $1/10^0/_{00}$ genau gemessen werden, weil man ja die Widerstandsänderung auch auf einige Prozent genau haben möchte. Diese Genauigkeit kann nur mit Hilfe des Kompensationsapparates erreicht werden. Vorbedingung ist dabei, daß die Temperatur des Meßdrahtes bei jeder Widerstandsmessung auf etwa $1/10^0$ reproduzierbar ist. Aus dieser Forderung ergeben sich Schwierigkeiten:

1. Die Einstellung der Temperatur des Meßdrahtes im Vakuum auf diejenige des umgebenden Bades auf die gewünschte Genauigkeit dauert Stunden.

2. Die Meßstrombelastung muß so klein gewählt werden, daß selbst mit dem Kompensationsapparat die geforderte Genauigkeit kaum zu erreichen ist.

Eine wirksame Abhilfe brachte das Einfüllen von einigen Torr. Wasserstoffdruck nach dem Abschalten der Entladung. Die Kühlung der Wasserstofffüllung ist so wirksam, daß die Einstellung der Drahttemperatur nur noch wenige Minuten dauert und daß die Meßstrombelastung um mindestens eine Zehnerpotenz gesteigert werden kann. Mit dem Einfüllen des Wasserstoffes wurde stets so lange gewartet, bis die Temperatur des Meßdrahtes durch Abstrahlung soweit erniedrigt war, daß irgendwelche chemische Aktivität des Wasserstoffes gegenüber dem Molybdän nicht mehr zu befürchten war. Tatsächlich ergaben sich völlig gleiche Zerstäubungswerte, ob die Abkühlung mit oder ohne Wasserstofffüllung vor dem jeweiligen Versuch vorgenommen worden war.

Vor dem Einbringen der Zerstäubungsdrähte wurde außer der Länge auch deren Masse genau bestimmt. Wird ein Draht nach einer Anzahl von Versuchen aus dem Gefäß genommen und wieder gewogen, so kann die Summe aller Massenabnahmen auch noch gewichtsmäßig festgestellt werden und mit der mittelbar aus den Widerstandserhöhungen bestimmten verglichen werden. Die Übereinstimmung war in allen Fällen befriedigend.

Auf zwei Fehlerquellen muß noch besonders geachtet werden: Die Isolation der zur Aufhängung der Zerstäubungsdrähte dienenden Durchführungen muß gut gegen Aufstäubung geschützt werden, da die beträchtlichen Metallmengen, die im Laufe einer Meßreihe an den Wänden niedergeschlagen werden, sehr leicht störende Metallbrücken bilden können. Bei

Messungen an sehr dünnen Drähten fließt ein merklicher Anteil des gemessenen Ionenstromes auf die Halteklemmen der Drähte. Dieser Anteil muß gesondert bestimmt und vom Gesamtstrom abgezogen werden. Um diese Korrektur klein zu halten, ist es zweckmäßig, die Klemmen ganz zu vermeiden und die Zerstäubungsdrähte direkt an die Durchführungsdrähte anzupunktieren.

3. *Messungen.* Ziel der Messungen ist: den von Limbach beobachteten Einfluß des Drahtradius auf die Zerstäubung aufzuklären. Nachdem schon die Vermeidung der Rückdiffusion die physikalischen Verhältnisse stark vereinfacht hat, soll eine weitere Verminderung der Versuchsveränderlichen dadurch herbeigeführt werden, daß alle Versuche bei ein und derselben Zerstäubungsspannung durchgeführt werden. Es wurden dafür 150 Volt gewählt. Wie man durch Sondenmessungen leicht feststellen kann, ist das Anodenpotential nur sehr wenig vom Potential des Plasmas verschieden. Die Zerstäubungsspannung wurde daher stets auf das Anodenpotential bezogen. Der Längsgradient der positiven Säule ist hinreichend klein, so daß das Potential der Säule als einheitlich angenommen werden konnte. Da wir auch Zusammenstöße in der Schicht nicht zu berücksichtigen brauchen, dürfen wir schließen: Alle Ionen, die den Draht erreichen, sind um den gleichen Betrag beschleunigt worden. Über die Elektronenbefreiung durch Ionenstoß stimmen die verschiedenen Literaturangaben darin überein, daß sie bei Ionengeschwindigkeit von 150 Volt noch sehr klein ist. Es wird daher angenommen, daß sie vernachlässigbar ist und der gemessene Strom zum Zerstäubungsdraht ein reiner Ionenstrom ist.

Hat man einen Draht vom anfänglichen Radius R_{D_1} t Stunden zerstäubt und stellt man fest, daß sich dabei der Kaltwiderstand des Drahtes vom Wert r_1 auf den Wert r_2 erhöht hat, so gilt

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{R_{D_2}}{R_{D_1}} \right)^2 = \frac{m_2}{m_1},$$

wenn R_{D_1} und m_1 bzw. R_{D_2} und m_2 die Drahtradien und die Massen vor bzw. nach der Zerstäubung sind. Für die Massenänderung $\Delta m = m_1 - m_2$ ergibt sich $\Delta m = \frac{\Delta r \cdot m_1}{r_1}$, wenn Δr die gemessene Widerstandsänderung ist. War bei der Zerstäubung der Ionenstrom i auf den Draht geflossen, so erhält man für spez. Zerstäubung bei der gewählten Zerstäubungsspannung den Ausdruck:

$$Z = \frac{\Delta m}{t \cdot i} = \frac{\Delta r \cdot m_1}{r_1 \cdot t \cdot i}, \quad \left[\frac{g}{A \cdot h} \right]$$

Es ist selbstverständlich, daß diese Beziehung voraussetzt, daß der Draht über dem Querschnitt völlig homogen ist. Solange noch irgendwelche Oberflächenschichten abgestäubt werden, seien es nun Oxydschichten, die durch atmosphärische Einflüsse entstanden sind, oder Graphitreste, die beim Ziehen der Drähte in die Oberfläche eingepreßt worden sind, oder sonstige Verunreinigungen, stets wird man ein zu kleines Z erhalten, da die

Beseitigung dieser Schichten infolge ihrer geringen Leitfähigkeit nur einen viel geringeren Einfluß auf den Drahtwiderstand hat. Stimmen also die Z -Werte bei aufeinanderfolgenden Messungen überein, so bedeutet dies, daß der Draht auf seiner ganzen Länge von Oberflächenschichten völlig befreit ist. Aus Fig. 2 kann man entnehmen, daß dieser Reinigungs-

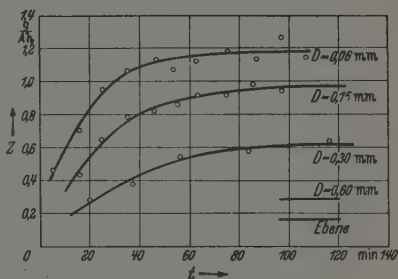


Fig. 2. Zeitliche Zunahme der Zerstäubung für verschiedene Drahtdicken D .

vorgang leicht messend zu verfolgen ist. Es wurde dort der Z -Wert für verschiedene Drahtdurchmesser in Abhängigkeit von der ganzen Zerstäubungszeit aufgetragen, wobei jedem Meßpunkt eine Unterbrechung des Versuches zur Bestimmung der Zerstäubung im vorangegangenen Zeitintervall entspricht. Die Stromstärke der Bogenentladung, der die Plasmadichte in der Umgebung der Drähte proportional ist, wurde bei diesen Messungen konstant gehalten. Die entsprechenden Ionenströme pro cm Drahtlänge wurden in Tabelle 1 eingetragen. Man entnimmt aus Fig. 2, daß erst nach Zerstäubungszeiten von 40 bis 80 Minuten die Z -Werte ihren konstanten Endwert erreichen. Dieser Einlaufvorgang dauert überraschend lange, und es ist sehr wahrscheinlich, daß infolge der hohen Temperatur von 700 bis 800° C, die die Drähte bei der Zerstäubung annehmen, spontane Widerstandsänderungen (Alterungserscheinungen) an diesem Einlaufvorgang stark beteiligt sind. Man könnte in erster Linie an die Beseitigung der beim Ziehen der Drähte entstandenen Spannungen denken. Auch die Struktur der Oberfläche könnte dabei eine Rolle spielen, aber zur Klärung dieser Frage wären eingehendere Spezialuntersuchungen notwendig. Die Drähte wurden vor und nach den Zerstäubungsversuchen unter dem Mikroskop untersucht und keine auffallende Aufrauung oder Glättung festgestellt. Auch nach längerer Zerstäubung waren sie noch bemerkenswert glatt. Wurde ein merklicher Bruchteil des Drahtdurchmessers abgestäubt, so beobachtete man verein-

zelte Höcker und Spitzen, die aus der Drahtoberfläche herausragten. Es handelt sich dabei um Inseln, von denen so gut wie nichts abgestäubt wurde. Wahrscheinlich befanden sich an den betreffenden Stellen isolierende Körperchen, die sich aufluden und so die Ionen aus ihrer Umgebung fernhielten.

Aus Fig. 2 geht nun weiter ganz klar hervor, daß der Endwert von Z außerordentlich stark vom Drahtdurchmesser abhängt. Die miteingezeichneten Werte von Z für 0,6 mm Drahtdurchmesser und für ebenes Molybdänblech wurden durch Wä-

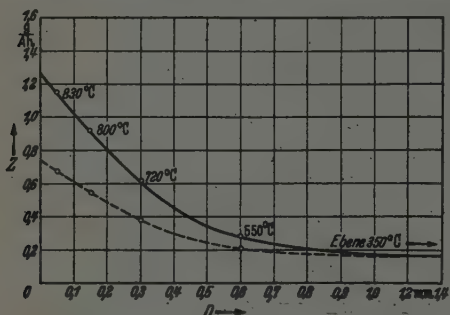


Fig. 3. Abhängigkeit der Zerstäubung von der Drahtdicke.
— ohne Temperaturreduktion,
--- auf 350° C reduziert.

lungen bestimmt, wobei die Zerstäubungszeit so groß gewählt wurde, daß der Einlaufvorgang keine Rolle spielen konnte. In Fig. 3 sind die Endwerte von Z der Fig. 2 in Abhängigkeit von der Drahtdicke aufgetragen. Die beistehenden Temperaturen in °C nimmt der betreffende Draht bei der Zerstäubung an. Diese

Temperaturen wurden aus dem Verhältnis Kalt- zu Heißwiderstand ermittelt, und zwar mit Hilfe der Temperaturwiderstandskurven aus dem Heft „Molybdän“ der Deutschen Edelstahlwerke. Zur Bestimmung der Temperatur der Blechprobe wurde ein Thermoelement verwendet. Es ergibt sich nun die Frage: Beeinflußt die Temperatur die Zerstäubung oder nicht? In der Literatur findet man darüber nur sehr spärliche Angaben, die entweder auf sehr alte Quellen zurückgehen¹⁾, oder sich nur auf sehr orientierende Messungen stützen²⁾. Durchwegs wird angenommen, daß kein Temperatureinfluß vorhanden ist. Eine experimentelle Nachprüfung dieser Behauptung schien jedoch notwendig zu sein. Es wurden daher unter Beibehaltung von Entladungsstrom und Drahtdicke die Proben während der Zerstäubung elektrisch geheizt und so unter Konstanzhaltung aller anderen Versuchsparameter nur die Temperatur definiert geändert.

Es stellt sich zunächst heraus, daß bei jeder Temperaturänderung wieder ein Einlauf stattfindet, weil offenbar jeder Temperaturänderung

¹⁾ G. Granquist, Oefv. Vet. Acad. Förh. Stockholm 1898, S. 709. —
²⁾ Gen. Electric-Comp., Phil. Mag. 45, 898, 1923.

eine innere Gefügeänderung folgt, die den Widerstand der Drähte in der vierten, ja sogar dritten Dezimale beeinflusst. Diese Einlaufvorgänge machen sich mit steigender Temperatur immer stärker bemerkbar und über 1000° C erhält man keine reproduzierbaren Messungen mehr. Die Grundvoraussetzung der ganzen Methode — Reproduzierbarkeit der Widerstandswerte auf drei bis vier Dezimalen — scheint dann nicht mehr erfüllt zu sein.

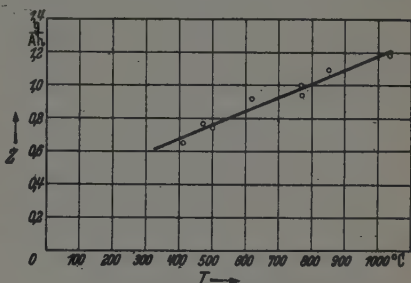


Fig. 4. Einfluß der Temperatur auf die Zerstäubung.

Fig. 4 zeigt, daß die Zerstäubung, wenigstens beim Molybdän, eindeutig mit der Temperatur zunimmt, wobei die bis jetzt erzielte Meßgenauigkeit allerdings noch nicht ausreicht, um auf eine Krümmung des Kurvenverlaufes schließen zu können.

Reduziert man nun die ausgezogene Kurve der Fig. 3 auf 350° C (Temperatur des Bleches), so erhält man die gestrichelte Kurve, welche die vom

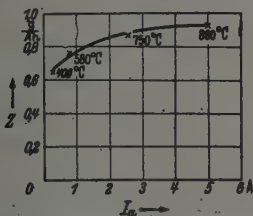


Fig. 5a. Abhängigkeit der Zerstäubung vom Anodenstrom ohne Temperaturreduktion.

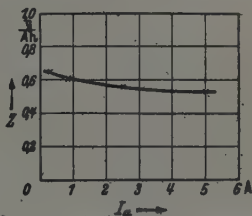


Fig. 5b. Abhängigkeit der Zerstäubung vom Anodenstrom auf 350° C reduziert.

Temperatureinfluß befreite Abhängigkeit der Zerstäubung vom Drahtradius wiedergibt. Man sieht, daß dünne Drähte vier- bis fünfmal so rasch zerstäuben wie ein ebenes Blech. Der von Limbach beobachtete Effekt ist damit gesichert und es soll nun dafür eine Erklärung gesucht werden.

In einer Hinsicht ist zunächst noch eine experimentelle Entscheidung herbeizuführen. Es ist nämlich denkbar, daß die Dichte, mit der die Ionen auf den Draht auftreffen, die Zerstäubung beeinflussen. Theoretisch wäre dies zwar sehr schwer verständlich, denn es würde bedeuten, daß bei einem Zerstäubungsakt eines oder mehrere auftreffende Ionen zusammenwirken.

Dazu ist aber die örtliche Dichte des gleichzeitigen Auftreffens zu klein bzw. die zeitliche Aufeinanderfolge an einem bestimmten Ort zu langsam. Folgender Versuch bringt sofort Klarheit: Es wird der Drahtdurchmesser konstant gehalten und der Entladungsstrom variiert. Fig. 5a zeigt, daß primär zwar eine geringe Zunahme der Zerstäubung mit der Plasmadichte und damit der Ionenstromdichte gemessen wird. Da aber der Zerstäubungsdraht bei jedem Versuch eine andere Temperatur annimmt, muß noch eine Temperaturreduktion durchgeführt werden. In Fig. 5b ist diese durchgeführt, und nun sieht man, daß sogar eine geringe Abnahme der Zerstäubung mit zunehmender Entladungsstromstärke erfolgt.

4. *Besprechung und Deutung der Messungen.* Ganz wesentlich verschieden zwischen Draht und Ebene ist die Bahnform der Ionen, und es soll nun untersucht werden, ob nicht dieser Unterschied die Zerstäubungsabhängigkeit erklären kann. Bei der ebenen Probe treffen die Ionen praktisch senkrecht auf, denn die kleine Eintrittsgeschwindigkeit an der Schichtgrenze ist völlig zu vernachlässigen gegenüber der normal gerichteten Beschleunigung, die das Ion in der Langmuir-Schicht erfährt. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim dünnen Draht. Das beschleunigende Feld stellt hier eine Zentralkraft dar, und aus dem Flächensatz folgt

$$\frac{V_{t_L}}{V_{t_D}} = \frac{R_D}{R_L},$$

d. h. die Tangentialgeschwindigkeit V_{t_D} beim Auftreffen auf den Draht kann um ein Vielfaches größer sein als die tangentielle Komponente V_{t_L} , die das Ion beim Eintritt in die Langmuir-Schicht hat, wenn nur das Verhältnis Langmuir-Schichtradius zu Drahtradius genügend groß ist. Es kann sogar der Fall eintreten, daß das Ion in einer hyperbolischen Kometenbahn am Draht vorbeifliegt und die Langmuir-Schicht wieder verläßt. Das Verhältnis R_L/R_D kann berechnet werden. Die Unterlagen hierzu haben Langmuir und Compton¹⁾ angegeben. Die Tabellen 1 und 2 enthalten das Ergebnis, und zwar Tabelle 1 für veränderlichen Drahtradius und kon-

Tabelle 1. Berechnetes Verhältnis Langmuir-Schichtradius zu Drahtradius für verschiedene Drahtdicken. $J = 3,5$ Amp.

Drahtdurchmesser	0,6	0,3	0,15	0,06 mm
Ionenstrom pro cm Drahtlänge....	0,35	0,29	0,20	0,095 mA/cm
R_L/R_D	3,5	5,6	9,5	19 —

¹⁾ I. Langmuir u. K. T. Compton, Rev. of Mod. Phys. 3, 255, 1931, Formel (347).

Tabelle 2. Berechnetes Verhältnis Langmuir-Schichtradius zu Drahtradius für verschiedene Entladungsströme (Plasmadichten!).
Drahtdurchmesser 0,15 mm.

Entladungsstrom	0,25	0,75	2,5	5	Amp.
Ionenstrom pro cm Drahtlänge....	0,023	0,053	0,16	0,28	mA/cm
R_L/R_D	21	15	10	8	—

stanten Entladungsstrom (3,5 Amp.), und Tabelle 2 für veränderlichen Entladungsstrom und festen Drahtdurchmesser (0,15 mm).

Das Verhältnis R_L/R_D ist ein Maß für den Bruchteil der gesamten, beim Durchfallen der Langmuir-Schicht gewonnenen kinetischen Energie, der beim Auftreffen auf die Oberfläche in tangentialer Richtung wirksam wird. Es erscheint qualitativ durchaus plausibel, daß die Oberflächenatome des Drahtes viel leichter von der Unterlage abgerissen werden können, wenn sie einen parallel zur Oberfläche gerichteten Impuls bekommen, als wenn der Stoß in den Draht hinein gerichtet ist. In Fig. 6 wurde der Versuch gemacht, sämtliche Z-Werte in Abhängigkeit vom berechneten Verhältnis R_L/R_D in einer Kurve darzustellen. Es zeigt sich nun, daß dies tatsächlich möglich ist. Sämtliche Z-Werte liegen auf einem Kurvenzug, ganz gleich, ob R_L/R_D durch Verändern der Plasmadichte oder durch Wahl verschiedener Drahtdurchmesser variiert worden ist.

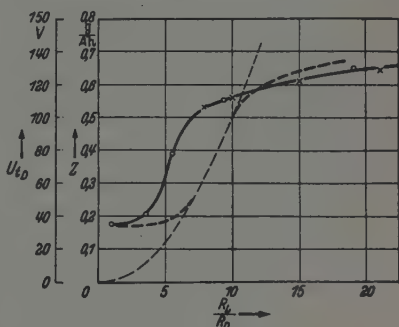


Fig. 6.

— Kurve der Z-Werte aus Fig. 3 und 5 b.
--- Tangentiale Auftreffenergie U_{tD} (in Volt)
jeweils in Abhängigkeit vom Verhältnis R_L/R_D .

Aus

$$\frac{\frac{1}{2} m V_{tD}^2}{\frac{1}{2} m V_{tL}^2} = \left(\frac{R_L}{R_D} \right)^2$$

folgt für die tangentielle Energiekomponente an der Drahtoberfläche in Volt ausgedrückt der folgende Ausdruck:

$$U_{tD} = U_{tL} \cdot \left(\frac{R_L}{R_D} \right)^2,$$

wobei U_{tL} die mittlere tangentielle Energie (ebenfalls in Volt ausgedrückt) des Ions beim Eintreten in die Langmuir-Schicht ist. Um ein ungefähres

Maß für U_{tL} zu bekommen, setzen wir $U_{tL} = U_{th}$, also gleich der mittleren thermischen Energie der Ionen im Plasma. Für U_{th} wurde in einem Hg-Bogen von 20 cm Säulendurchmesser und 1,5 m Torr. Dampfdruck der Wert $5000^\circ \text{K} \sim 2/3$ Volt gefunden¹⁾. Bei unserem Gefäßdurchmesser von 5,5 cm muß wegen der größeren Feldstärken in der engeren Säule mit einer mittleren thermischen Energie von etwa 10000°K gerechnet werden. Es sei also angenommen $U_{tL} = 1$ Volt. Die tangentiale Auftreffenergie in Abhängigkeit von R_L/R_D wird durch die gestrichelt gezeichnete Parabel in Fig. 6 dargestellt.

Vergleicht man den Verlauf von Z mit dieser Parabel, so ist folgendes zu beachten: Z kann prinzipiell nur im mittleren Teil mit der Parabel konform laufen. Nach kleinen R_L/R_D zu kann die Zerstäubung nicht nach 0 gehen wie die Parabel, sondern muß sich für $R_L/R_D = 1$ (ebenes Blech) dem Z -Wert nähern, wie er für ebenes Blech gemessen wurde. Nach großem R_L/R_D kann die Zerstäubung ebenfalls nicht beliebig weitersteigen, denn die Ionen können höchstens mit 150 Volt auftreffen. Wenn also R_L/R_D immer größer wird, erreichen nur noch solche Ionen die Drahtoberfläche, welche mit besonders kleiner Tangentialgeschwindigkeit in die Langmuir-Schicht eingetreten sind, die übrigen laufen in Hyperbelbahnen am Draht vorbei. Der prinzipielle Verlauf der Z -Kurve läßt sich also sehr gut auf die Wirksamkeit der tangentialen Energiekomponente zurückführen. Unklar ist zunächst nur noch, warum die Parabel in der Abszissenrichtung gegenüber der Z -Kurve verschoben ist. Das bedeutet nämlich, man darf die elektrische Feldstärke, die die Ionen zum Draht hin beschleunigt, nicht an der theoretischen Schichtgrenze endigen lassen. Sie muß wenigstens für die langsamen Ionen noch um die halbe Schichtdicke darüber hinaus wirksam sein. Es fragt sich nun, ob es einen vernünftigen Grund gibt, der diese Annahme rechtfertigt.

Dazu ist folgendes zu sagen: Langmuir hat bei seinen Ableitungen eine wesentliche Vernachlässigung gemacht. Er hat die mit etwa 2 bis 3 Volt gegen die Schicht anlaufenden Plasmaelektronen nicht berücksichtigt. Wenn auch eine strenge Theorie der Langmuir-Schicht, die diese Elektronen an der Schichtgrenze berücksichtigt, noch nicht durchgeführt ist, so kann man doch auf Grund qualitativer Überlegungen sagen, daß auch außerhalb der eigentlichen dunklen Zone deren Dicke durch die Langmuirschen Formeln gut wiedergegeben wird, noch eine merkliche, allmählich zur sehr kleinen Plasmafeldstärke überleitende radiale Feldstärke anzunehmen ist.

¹⁾ H. Fetz, Ann. d. Phys. 40, 579, 1941.

In dieser Übergangszone verhältnismäßig kleiner, aber gegenüber dem Plasma merklich erhöhten Feldstärke findet das Abbremsen der anlaufenden Elektronen und das Heranführen der dauernd von der Schicht aufgesogenen Ionen statt. Man kann also sagen, die Schichtgrenze ist hinsichtlich des Feldstärkeverlaufes keinesfalls so völlig scharf, wie es die elementare Theorie voraussetzt, und es erscheint die Annahme durchaus zulässig, daß ein Ion, das noch etwa die halbe Schichtdicke von der theoretischen Schichtgrenze entfernt ist, schon so sehr in den Einfluß des über die Schichtgrenze hinausreichenden radialen Feldes gerät, daß dieses über dessen ungerichtete thermische Energie dominiert und es zum Draht führt.

Die Annahme, daß die Abhängigkeit der Zerstäubung vom Drahtradius eine Folge des schiefen Ionenaufpralls auf die Drahtoberfläche ist, erweist sich als durchaus verträglich mit der Kinetik der Langmuir-Schicht. Mit der Realität dieses indirekt gefundenen Zerstäubungseffektes, der für eine kommende Zerstäubungstheorie bedeutsam sein dürfte, muß also durchaus gerechnet werden. Eine unmittelbare Nachprüfung durch Messung der Zerstäubung mit unter definierten Winkeln auftreffenden Ionenstrahlen wäre sehr erwünscht, dürfte aber wegen der starken Raumladungswirkung langsamer Ionen beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten.

5. *Zusammenfassung.* Es wird gezeigt, daß die Zunahme der Zerstäubung bei dünnen Molybdändrähten und großer freier Weglänge im Gas auf zwei Ursachen beruht:

1. Die Zerstäubung nimmt mit der Temperatur zu.
2. Die Zerstäubung wird vergrößert, wenn die Ionen schief zur Oberfläche auftreffen.

Diese Arbeit stützt sich auf Meßergebnisse einer Diplomarbeit, die Herr Bernt Hesselberg-Berntzen am Elektrophysikalischen Laboratorium der Techn. Hochschule München durchgeführt hat. Ich bin daher Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann und Herrn Hesselberg-Berntzen für die Überlassung der Meßergebnisse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Hesselberg-Berntzen danke ich auch noch für die sehr sorgfältige Ausführung der Versuche und für die große Ausdauer, die er bei den wenig anregenden Versuchen gezeigt hat. Ferner sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten gedankt.

Künstlich radioaktive Isotope bei Blei und seinen Nachbarelementen unter Verwendung von Uran- und Thorblei.

Von W. Maurer und W. Ramm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1942.)

In Teil I wird über die künstlich radioaktiven Bleisotope und ihre Strahlungen berichtet. Die Massenzahlen wurden u. a. durch Bestrahlung von Uran- und Thorblei zugeordnet. Teil II enthält einige Ergebnisse über künstlich radioaktive Isotope von Gold, Quecksilber, Thallium und Wismut. Eine ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse befindet sich am Schluß der Arbeit.

Einleitung.

Erst in letzter Zeit sind über die künstlich radioaktiven Isotope der schwersten Elemente eingehendere Arbeiten¹⁾ erschienen. Bei Blei sind neben den vier natürlich radioaktiven Isotopen RaD^{210} , AcB^{211} , ThB^{212} und RaB^{214} weitere vier künstlich radioaktive Isotope gefunden worden. Ihre Halbwertszeiten sind 3,3 Stunden, 65 Minuten, 52 Stunden und 1,6 Minuten. Eine Übersicht der Isotopenverteilung von Blei und seinen Nachbarelementen gibt Tabelle 1. Die besonders interessante Periode von 1,6 Minuten wurde von Collins und Waldman²⁾ bei Bestrahlung von Blei mit harten Röntgenstrahlen von 1 MeV erhalten und ist als ein isomeres Blei zu deuten. Fajans und Voigt³⁾ vermuteten, daß auch das 52-Stunden-Blei ein Isomer der Masse 206 oder 204 ist. Das 65-Minuten-Blei entsteht nach Fajans und Voigt⁴⁾ bei der Bestrahlung von Thallium mit Deuteronen. Lediglich bei der 3,3-Stunden-Periode ist die Massenzahl nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von Fajans und Voigt⁵⁾ bekannt. Sie ist dem Pb^{209} zuzuordnen, wie durch eine Bestrahlung von Uranblei mit Deuteronen gezeigt wurde.

Tabelle 1.

	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214
81 Tl	^{202}Tl	^{203}Tl		^{205}Tl	^{206}Tl								
82 Pb		^{203}Pb	^{204}Pb	^{205}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{209}Pb	^{210}Pb	^{211}Pb	^{212}Pb		^{214}Pb
83 Bi								^{210}Bi	^{211}Bi				

¹⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. **60**, 619, 1941; R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. **36**, 490, 1940. — ²⁾ B. Waldmann u. G. B. Collins, Phys. Rev. **57**, 338, 1940. — ³⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, ebenda **58**, 177, 1940; **60**, 619, 1941. — ⁴⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, ebenda **60**, 619, 1941. — ⁵⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, ebenda **60**, 626, 1941.

In dieser Arbeit soll in einem I. Teil berichtet werden über eine eingehende Untersuchung der künstlich radioaktiven Blei-Isotope und die Bestimmung ihrer Massenzahlen u. a. mit Uran- und Thorblei. Da bei der Aktivierung der schwersten Elemente bisher im wesentlichen Deuteronen verwandt wurden, haben wir zur genaueren Festlegung von Massenzahlen bei den Elementen Gold, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismut u. a. systematisch nach (n, p) - und (n, α) -Prozessen gesucht. Auf diese Ergebnisse soll in einem II. Teil kurz eingegangen werden.

Neutronenquelle und Meßmethode.

Als Neutronenquelle diente die Hochspannungsanlage des hiesigen Instituts, und zwar wurden Neutronen der Prozesse $(\text{Li} + d)$, $(\text{Be} + d)$, $(d + d)$ und $(\text{C} + d)$ benutzt. Ihre Maximalenergien nach vorwärts betragen 15,4, 5,2, 4,2 und 0,8 MeV. Die $(\text{C} + d)$ -Neutronen enthalten wegen des im Kohlenstoff vorhandenen 1% C^{13} auch eine geringe Anzahl von Neutronen einer Energie von 6,5 MeV.

Die β -Aktivitäten wurden mit 20 und 100 μ Al-Zählrohren gemessen. Für den Nachweis der γ -Strahlen kamen Zählrohre aus von Fall zu Fall verschiedenen Materialien zur Verwendung.

Teil I.

1. Chemisches Vorgehen und Scillard-Chalmers-Verfahren für Blei.

Zur Entlastung der folgenden Darstellung sollen hier die verwandten chemischen Abtrennungen beschrieben werden.

a) *Abtrennung von aktivem Blei von bestrahltem Wismut.* 1. Ausgangsmaterial bildete analysenreines BiONO_3 . Nach der Bestrahlung mit Neutronen wurde in wenig konzentrierter HCl gelöst und das Bi nach Zugabe von einigen mg Pb und Tl mit viel H_2O als BiOCl gefällt. Das Filtrat wurde dann durch Verdampfen eingengt und das Pb als PbSO_4 gefällt.

2. Das bestrahlte BiONO_3 wurde in viel verdünnter HCl gelöst. Nach Zugabe von einigen mg Pb und Tl wurde ohne vorherige Fällung des Bi das Pb als PbSO_4 gefällt. Gelegentlich wurde auch Ba statt Pb als Träger zugegeben und mit H_2SO_4 gefällt. Das gewichtslos vorhandene aktive Blei bildet mit dem BaSO_4 Mischkristalle und fällt mit dem — noch schwerer als PbSO_4 löslichen — BaSO_4 quantitativ aus.

Für β -Absorptionsmessungen können besonders nach 2. leicht starke Präparate hergestellt werden, deren Selbstabsorption völlig vernachlässigbar ist.

b) *Scillard-Chalmers-Verfahren für Blei*. Als Grundlage eines Sc.-Ch.-Verfahrens erwies sich Bleitetraphenyl als geeignet. Mit Bleitetraäthyl war die Ausbeute geringer. Die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in warmem Benzol ist zur schnellen Verarbeitung auch einer größeren Menge ausreichend. Das aktive Pb wurde aus der Benzollösung mit Wasser + einige mg Pb-Acetat ausgeschüttelt und als PbSO_4 gefällt.

Hinzugefügt sei hier, daß sich $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Ausgangsmaterial eines Sc.-Ch.-Verfahrens für Wismut ausgezeichnet eignet. Es ist sehr leicht löslich in wenig warmem Benzol. Die Bi-Aktivität läßt sich praktisch quantitativ mit einige mg Bi enthaltendem Wasser ausschütteln.

2. Angaben über das für Bestrahlung verwandte Uran- und Thorblei.

Die Uran- und Thorbleiprobe sind von Herrn Prof. Hönigsmid¹⁾ freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Sie lagen vor als dünnes Blech aus Bleimetall und hatten beide ein Gewicht von etwa 0,6 g. Die beiden Proben entstammten dem Material, mit dem Prof. Hönigsmid seinerzeit Atomgewichtsbestimmungen durchgeführt hatte. Entsprechend ihrer Herkunft enthalten Uran- und Thorblei RaD. Die damit verbundene starke β -Aktivität von mehreren 10^4 β -Teilchen/min beeinflusste unsere Messungen nicht, da die fraglichen Bleiaktivitäten glücklicherweise starke γ -Strahler sind. Wir konnten uns also bei diesen vergleichenden Versuchen mit gewöhnlichem Blei, Uran- und Thorblei auf die Messung der γ -Aktivität beschränken. Der vom RaD herrührende γ -Nulleffekt war so klein, daß er hierbei nicht wesentlich störte. Bei diesen Isotopenversuchen mußten natürlich ohne chemische Abtrennung gearbeitet werden. Dies war möglich, weil nur die von den chemischen Versuchen her bekannten γ -Perioden auftraten.

Das Hönigsmidsche Uranblei hat ein Atomgewicht von 206,03. Es ist seinerzeit von Mattauch und Hauck²⁾ massenspektroskopisch untersucht worden (s. Tabelle 2). Leider fehlt in dieser Arbeit eine Angabe für die Häufigkeit von Pb^{204} . Tabelle 2 enthält dafür eine Analyse von Nier³⁾ von Uranblei derselben Herkunft. Für das Hönigsmidsche Thorblei liegt leider keine massenspektroskopische Untersuchung vor. Das Atomgewicht beträgt nach Hönigsmid 207,78. Für das Folgende ist wichtig, daß nach Nier das Blei-Isotop der Masse 204 in Uran und Thorblei verschiedenster Herkunft nur in verschwindenden Spuren vorhanden ist.

¹⁾ O. Hönigsmid, R. Sachtleben u. H. Baudrexler, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **214**, 104, 1933; O. Hönigsmid, ZS. f. Elektrochem. **23**, 161, 1917. — ²⁾ J. Mattauch u. V. Hauck, Naturwiss. **25**, 763, 1937. — ³⁾ A. O. Nier, Phys. Rev. **55**, 153, 1939.

Dasselbe muß auch für die hier verwandten Uran- und Thorbleiprobe von Hönigschmid angenommen werden.

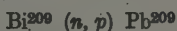
Tabelle 2. Zusammensetzung von gewöhnlichem und radiogenem Blei.

		Pb ²⁰⁴	Pb ²⁰⁶	Pb ²⁰⁷	Pb ²⁰⁸
Hahn, Flügge, Mattauch ¹⁾	Gewöhnliches Blei	6,35	= 100	95,7	222
Mattauch, Hauck ²⁾	Catanga Curit	—	= 100	5,15	—
Nier ³⁾	„ „	< 0,02	= 100	6,11	0,19

Ergebnisse.

3. Das 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten. Als erste haben Thornton und Cork⁴⁾ bei Blei nach Bestrahlung mit Deuteronen eine Bleiaktivität von etwa 3 Stunden Halbwertszeit gefunden. Diese wurde später genauer von Krishnan und Nahum⁵⁾ untersucht. Ihr Wert der Halbwertszeit von 2,75 Stunden weicht auffällig stark von den übrigen Angaben in Tabelle 3 ab. Nach Abschluß dieser Arbeit erschienen zwei Arbeiten von Fajans und Voigt⁶⁾, in denen für die Halbwertszeit ein Wert von 3,3 Stunden angegeben wird. Die Zuordnung der Massenzahl 209 zur Halbwertszeit von 3,3 Stunden erfolgte durch Deuteronenbestrahlung von Uranblei, das ja bekanntlich nur Spuren von Pb²⁰⁸ enthält. Hierbei ging die 3,3-Stunden-Intensität im Verhältnis des im Uranblei weniger vorhandenen Pb²⁰⁸ zurück. Wir haben die Zuordnung der Massenzahl dadurch vorgenommen, daß wir das 3,3-Stunden-Blei-Isotop aus dem Reinelement Bi²⁰⁹ durch Bestrahlung mit den energiereichen Neutronen von (Li + d) mit dem Prozeß



herstellten. Hierbei kann nur Pb²⁰⁹ entstehen. Fig. 1a zeigt eine unserer Abfallskurven. Sie fielen auch bei starken Präparaten vollständig auf Null ab. Der hier gefundene Wert der Halbwertszeit von $3,3 \pm 0,1$ Stunden stimmt völlig mit demjenigen von Fajans und Voigt⁷⁾ überein, so daß in diesem Punkte keine Unklarheiten mehr bestehen.

¹⁾ O. Hahn, S. Flügge u. J. Mattauch, Phys. ZS. 41, 1, 1940. —

²⁾ J. Mattauch u. V. Hauck, Naturwiss. 25, 763, 1937. — ³⁾ A. O. Nier, Phys. Rev. 55, 153, 1939. — ⁴⁾ R. L. Thornton u. J. M. Cork, ebenda 51, 383, 1937. — ⁵⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 490, 1940. — ⁶⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 626, 1941.

⁷⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, ebenda, 60, 619, 1941.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Ergebnisse über das 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹.

	Prozeß	Halbwertszeit	β -Energie	Zuordnung	Wirkungs- querschnitt
1. Thornton, Cork ¹⁾ ..	Pb (d, p)	3 h		Pb ²⁰⁹ vermutet	
2. Krishnan, Nahum ²⁾	Pb (d, p)	2,75 h	$\beta_{max} = 0,22 \text{ g Al/cm}^3 = 700 \text{ keV}$ Nach Absorptionskurve ein kontinuierliches Spektrum	Pb ²⁰⁹ vermutet	
3. Fajans, Voigt ³⁾	Pb (d, p)	3,3 h \pm 0,03	$\beta_{max} = 0,22 \text{ g Al/cm}^3 = 700 \text{ keV}$	= Pb ²⁰⁹ mit Uranblei	
4. Fajans, Voigt ⁴⁾	Pb ²⁰⁹ (d, p) Uranblei				
5. Maurer, Ramm	Bi ²⁰⁹ (n, p)	3,3 h \pm 0,1	$\beta_{max} = 0,25 \text{ g Al/cm}^3 = 750 \text{ keV}$	= Pb ²⁰⁹ mit Bi ²⁰⁹ (n, p)	$\sim 1 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ für (n_e, γ)
	Pb (n, γ) mit langsamen und auch schnellen Neutronen	3,1 h \pm 0,3			

¹⁾ R. L. Thornton u. J. M. Cork, Phys. Rev. 51, 383, 1937. — ²⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 490, 1940. — ³⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941. — ⁴⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, ebenda S. 626.

Der Nachweis eines $\text{Pb}^{208} (n, \gamma)$ -Prozesses mit den verlangsamt Neutronen von $(\text{Be} + d)$ gelang erst mit dem oben beschriebenen Sc.-Ch.-Verfahren. Wegen der auch jetzt noch geringen Intensitäten ergab sich nur ein wenig genauer Wert der Halbwertszeit von $3,1 \pm 0,3$ Stunden. Durch

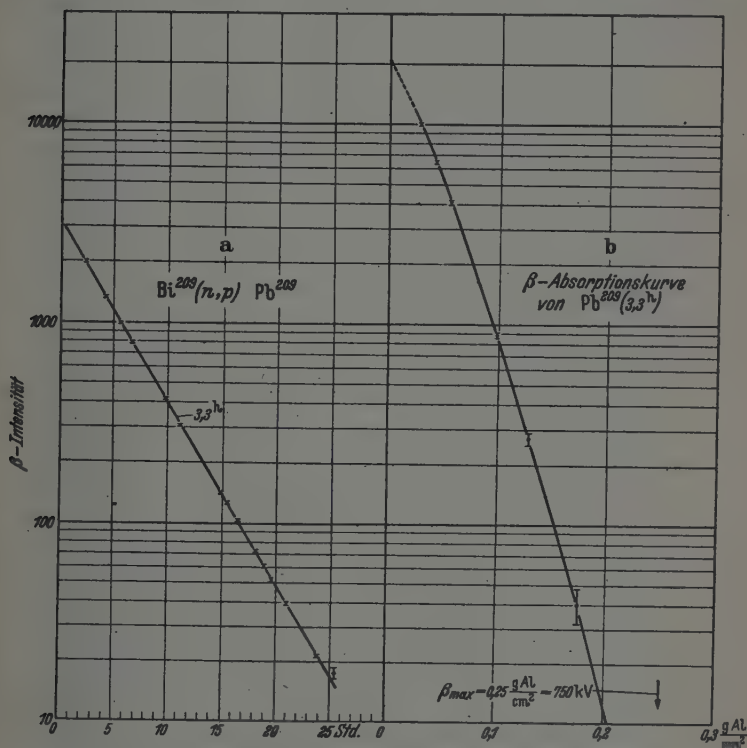


Fig. 1. Halbwertszeit und β -Absorptionskurve des 3,3-Stunden- Pb^{209} .

Filterung der Neutronen mit Cadmium wurde gezeigt, daß der Effekt zum Teil sicher von thermischen Neutronen herrührt. Durch Anschluß an Mangan, dessen Einfangswirkungsquerschnitt für thermische Neutronen zu $10 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ¹⁾ bekannt ist, ergab sich für den mit Cd absorbierbaren Anteil des 3,3-Stunden-Effektes bei Blei der auffällig kleine Wert von $\sigma_{nc} \approx 10^{-27} \text{ cm}^2$. Der einzige weitere $\text{Pb} (n, \gamma)$ -Prozeß mit thermischen

¹⁾ C. Lapointe u. F. Rasetti, Phys. Rev. 58, 554, 1940.

Neutronen, der zu einem aktiven Blei führen muß, ist $\text{Pb}^{204}(n, \gamma) \text{Pb}^{205}$, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Von diesem wird weiter unten gezeigt werden, daß sein Wirkungsquerschnitt $\leq 7 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ ist. Da vom Blei aber andererseits bekannt ist, daß sein Gesamtwirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen etwa 10^{-24} cm^2 ¹⁾ beträgt, müssen starke Übergänge zwischen stabilen Kernen vorkommen; d. h. die Neutronenabsorption besteht im wesentlichen aus $\text{Pb}^{206}(n, \gamma)$ oder $\text{Pb}^{207}(n, \gamma)$.

Auffälligerweise fanden wir einen etwa 20mal stärkeren 3,3-Stunden-Effekt, wenn das Blei nicht hinter 5 cm Paraffin, sondern mit unverlangsamten ($\text{Be} + d$)-Neutronen direkt an der Neutronenquelle bestrahlt wurde. Dieser Effekt änderte sich nicht bei einer Cadmium-Filterung der Neutronen, konnte also nicht von thermischen Neutronen herrühren. Unsere Versuche sprechen dafür, daß Pb^{208} auch unverlangsamte schnelle Neutronen anlagert in Analogie zu den bekannten (p, γ) -Prozessen (s. dazu auch Teil I/5 und Fig. 4). Kontrollversuche bei denselben Versuchsbedingungen mit u. a. dem $\text{Ag}^{107}(n, \gamma) \text{Ag}^{108}$ (2,3-Minuten)-Prozeß ergaben hinter 5 cm Paraffin einen wesentlich größeren Effekt als bei Bestrahlung mit unverlangsamten Neutronen, wie es der Fall sein muß, wenn hauptsächlich thermische Neutronen angelagert werden. Wie in Teil II/1 näher beschrieben, fanden wir ein ähnliches Verhalten wie bei $\text{Pb}^{208}(n, \gamma) \text{Pb}^{209}$ auch für $\text{Bi}^{209}(n, \gamma) \text{Bi}^{210}$ (= Ra E (5 Tage)). Auch hier ist der Wirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen sehr klein ($\sim 10^{-27} \text{ cm}^2$), dagegen der Effekt mit unverlangsamten Neutronen viel größer. Bei Blei ist der $\text{Pb}^{208}(n, \gamma)$ -Prozeß mit unverlangsamten ($\text{Be} + d$)- und ($\text{Li} + d$)-Neutronen etwa gleich häufig. In diesem Zusammenhang sind Versuche von Fleischmann²⁾ von Interesse. Er kam zu dem Ergebnis, daß die Termdichte in der Höhe der Neutronen-anlagerungsenergie mit wachsendem Z zuerst zunimmt und dann am Ende des periodischen Systems wieder abnimmt. Nach dem Tröpfchenmodell nimmt nun die Termdichte in einer bestimmten, festen Höhe über dem Grundzustand mit Z stetig zu; da aber die Bindungsenergie für thermische Neutronen mit Z abnimmt, sollte, wie die genauere Rechnung zeigt, theoretisch die Termdichte in der Höhe der Neutronenbindungsenergie bei großem Z sich einem konstanten Wert nähern. Unsere Versuche zu $\text{Pb}^{208}(n, \gamma)$ und $\text{Bi}^{209}(n, \gamma)$ sind mit der Fleischmannschen Annahme verständlich. Wenn die Termdichte bei großem Z im Mittel wieder abnimmt, ist es durchaus denkbar, daß die Anlagerung thermischer Neutronen zurücktritt gegenüber

¹⁾ M. D. Whitaker u. W. C. Bright, Phys. Rev. **60**, 155, 1941. —

²⁾ R. Fleischmann, ZS. f. Phys. **103**, 113, 1936.

der Anlagerung schneller Neutronen, denn die Anlagerung thermischer Neutronen sollte u. a. mit zunehmendem Abstand der nächsten (n, γ) -Resonanzstelle von der Stelle der Neutronenenergie Null an Intensität abnehmen. Natürlich ist auch eine Erklärung möglich, bei der man die Erfahrungen über Auswahlregeln und Linienbreiten heranzieht; ein Widerspruch zum Tröpfchenmodell würde dann vermieden. Eine solche Erklärung des kleinen Wirkungsquerschnitts als Folge eines Übergangsverbots scheint sogar gerade in den Fällen $\text{Pb}^{208}(n, \gamma)$ und $\text{Bi}^{209}(n, \gamma)$ recht nahezuliegen. Denn der stabile Bi-Kern 209 hat den hohen Spin $9/2$ und ist in beide Prozesse, einmal als Endkern des radioaktiven 3,3-Stunden-Zerfalls von Pb^{209} , das andere Mal als Ausgangskern verwickelt. Da nun aus dem Sargent-Diagramm [s. Flüge¹⁾] hervorgeht, daß dem 3,3-Stunden-Übergang $\text{Pb}^{209} \rightarrow \text{Bi}^{209}$ wahrscheinlich die Spinänderung 0, dem 5-Tage-Übergang $\text{Bi}^{210} \rightarrow \text{Po}^{210}$ wahrscheinlich auch keine größere Spinänderung als 1 entspricht und man den Kernen Pb^{208} und Po^{210} als geraden Kernen den Spin 0 zuschreiben wird, sollten in beiden Fällen die (n, γ) -Übergänge mit großen Spinänderungen verbunden und daher entsprechend selten sein.

Zu den auffällig kleinen Wirkungsquerschnitten für Neutronenabsorption am Ende des periodischen Systems ist auch von theoretischer Seite Stellung genommen worden. U. a. zeigte Margenau²⁾, daß gerade bei schweren Elementen bei einzelnen Isotopen durchaus starke Schwankungen der Termichte und damit der Einfangquerschnitte für langsame Neutronen auftreten können. Dieses Ergebnis entspricht der Beobachtung, daß Pb^{208} einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für Neutronenabsorption, dagegen Pb^{206} oder Pb^{207} (bzw. beide) einen normalen von 10^{-24} bis 10^{-25} cm^2 hat.

Pb^{209} zerfällt unter Aussendung eines β -Kontinuums in Bi^{209} . Um die β -Grenzenergie zu erhalten, wurde ein Absorptionsversuch durchgeführt. Unsere Absorptionskurve zeigt Fig. 1b. Durch Vergleich mit einer Absorptionskurve für RaE ergibt sich daraus nach dem Featherschen³⁾ Verfahren eine Grenzdicke von $0,25 \text{ g Al/cm}^2$ in guter Übereinstimmung mit den anderen Autoren⁴⁾ (s. Tabelle 3). Nach der Featherschen Formel errechnet sich daraus eine Grenzenergie von 750 keV. Eine γ -Strahlung war nicht nachweisbar.

¹⁾ J. Mattauch u. S. Flüge, Kernphysikal. Tabellen. Berlin 1942.

— ²⁾ H. Margenau, Phys. Rev. 59, 627, 1941; s. auch S. Goudsmith, ebenda 51, 64, 1937; C. Lier u. G. E. Uhlenbeck, Physica 4, 531, 1937. —

³⁾ N. Feather, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 599, 1938. — ⁴⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941; R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 490, 1940.

4. Das 52-Stunden-Pb²⁰³,

Bei der Bestrahlung von Thallium mit Deuteronen fanden Fajans und Voigt¹⁾ ein künstlich radioaktives Blei von 52 Stunden Halbwertszeit, in welchem sie ein Blei-Isomer der Masse 204 oder 206 vermuteten. Krishnan und Nahum²⁾ deuteten das 52-Stunden-Blei als *K*-Strahler der Masse 205. Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse.

Wir haben starke 52-Stunden-Pb-Präparate bei Bestrahlung von Blei mit schnellen Neutronen von $(\text{Li} + d)$ ($E_{\text{max}} = 15,2 \text{ MeV}$) erhalten. Bei der Bestrahlung von Blei mit schnellen oder verlangsamten Neutronen von $(\text{Be} + d)$ ($E_{\text{max}} = 5,3 \text{ MeV}$) trat diese Periode nicht auf, und zwar war sie bei gleicher Neutronendosis mindestens 1700mal schwächer. Das zeigt, daß das 52-Stunden-Pb durch einen $\text{Pb}(n, 2n)$ -Prozeß zustande kommt. Die Massenzahl des Blei-Isotops, von dem der $(n, 2n)$ -Prozeß ausgeht, wurde durch eine gleichzeitige Bestrahlung der Uran- und Thorblei-Probe und eines gleichschweren Blechs aus gewöhnlichem Blei mit schnellen Neutronen von $(\text{Li} + d)$ entschieden. Die Aktivität trat lediglich bei gewöhnlichem Blei auf, und zwar verhielten sich die Aktivitäten der drei Bleisorten wie:

$$\text{Gewöhl. Pb} : \text{U} - \text{Pb} : \text{Th} - \text{Pb} = 90 : < 1 : < 1.$$

Nach diesem Ergebnis kann nur das Blei-Isotop der Masse 204 das Ausgangs-Isotop der Umwandlung sein, weil es im Vergleich zum gewöhnlichen Blei im Uran- und Thorblei nur in Spuren vorkommt (s. Tabelle 2). Die 52-Stunden-Periode ist also dem Prozeß



zuzuordnen. Bei Fajans und Voigt sowie Krishnan und Nahum lag damit der Prozeß



vor.

Mit diesem Ergebnis ist auch verständlich, daß Krishnan und Nahum das 52-Stunden-Blei nicht bei einer Deuteronen-Bestrahlung von Blei erhielten, da dabei nur Blei-Isotope mit Massen von > 204 entstehen können. Nicht verständlich ist ihre Angabe, daß das 52-Stunden-Blei auch durch einen (n, γ) -Prozeß zustande kommt. Es ist anzunehmen, daß der von ihnen beobachtete Effekt von noch nicht verlangsamten, schnellen Neutronen herrührte, welche ja auch hinter dicken Schichten von Wasser

¹⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. **53**, 177, 1940. — ²⁾ R. S. Krishnan u. E. H. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. **36**, 490, 1940.

Tabelle 4. Zusammenstellung der Ergebnisse über das 52-Stunden-Pb²⁰³.

	Prozeß	Halbwertszeit	β - und γ -Energie	Zuordnung
1. Fajans, Voigt ¹⁾	Tl ($d, \frac{n}{2n}$)?	52 ± 1 h	$\beta_{max} = 0,11$ g Al/cm ³ = 500 keV γ beobachtet	Isomeres Pb ²⁰⁴ , 206 vermutet
2. Krishnan, Nahum ²⁾	Tl ($d, \frac{n}{2n}$)? Pb ($n, 2n$) Pb (n, γ) Nicht mit Pb (d, p)	54 ± 1 h	β - $\beta_{max} \approx 500$ keV γ und X beobachtet X gehört zu Tl oder Pb	Pb ²⁰⁵ vermutet
3. Fajans, Voigt ²⁾	Tl ($d, \frac{n}{2n}$)	$52 \pm 0,5$ h	$\beta_{max} = 0,11 \pm 0,005$ g Al/cm ³ $E_\gamma = 370$ keV $E_\gamma = 450 \pm 25$ keV $E_X = 92 - 98$ keV (Gu-Abs.) [200 - 250 keV (Pb-Abs.)]	
4. Maurer, Ramm	Pb ($n, 2n$) mit schnellen Neutronen von (Li + d) Nicht mit Pb (n, γ) Nicht mit schnellen Neutronen von (Be + d)	52 ± 1 h	$\beta_{1max} \approx 0,07$ g Al/cm ³ = 180 keV $\beta_{2max} = 0,16$ g Al/cm ³ = 330 keV $E_\gamma = 250$ und 420 keV $E_X = 70$ keV	Pb (52 h) tritt nur bei gewöhnlichem Blei nicht mit Uran- oder Thorblei auf, deshalb Zuordnung zu Pb ²⁰⁴ ($n, 2n$) Pb ²⁰³ (52h)

¹⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. **53**, 177, 1940. — ²⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. **36**, 490, 1940. — ³⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. **60**, 619, 1941.

immer noch vorhanden sind. Angaben über eine Absorbierbarkeit ihres Effektes mit Cadmium machen Krishnan und Nahum nicht. Da sie ihre Neutronen mit einem Zyklotron großer Deuteronenenergie erzeugten, war die Primärenergie ihrer Neutronen für einen $(n, 2n)$ -Prozeß ausreichend.

Im folgenden soll auf die β - und γ -Strahlung des 52-Stunden-Pb eingegangen werden. Da nach Nebelkammeraufnahmen von Fajans und Voigt das 52-Stunden-Pb keine Positronen, sondern nur Elektronen aussendet, ist es als K -Strahler zu deuten, wofür auch das hohe γ/β -Verhältnis spricht. Das Pb^{203} (52 Stunden) zerfällt in stabiles Tl^{203} .

Fig. 2 enthält unsere mit Al-Absorbern gemessene β -Absorptionskurve. Der Untergrund von 0,8% des Effektes rührt von γ -Strahlung her und wurde abgezogen. Wie die Differenzkurve zeigt, ist die β -Strahlung offenbar komplex. Der Anfang der Absorptionskurve konnte wegen der endlichen Zählrohrdicke nicht gemessen werden. In Anlehnung an Messungen von Krishnan und Nahum wurde dieser Teil der Kurve extrapoliert und gestrichelt eingezeichnet. Krishnan und Nahum haben bei nicht so guter Statistik wie hier die β -Absorptionskurve bis auf 1% der Intensität ohne Absorber gemessen, während unsere Kurve eine Zehnerpotenz weiter reicht. Soweit sich die Messungen überschneiden, besteht Übereinstimmung. Jenseits des Kurvenendes von Krishnan und Nahum bei $\sim 0,07 \text{ g Al/cm}^2$ zeigt unsere Kurve einen Knick außerhalb des statistischen Fehlers. Es ist offenbar noch eine zweite energiereichere β -Komponente von einigen Prozent der Gesamtintensität vorhanden. Eine einfache Zerlegung unserer Kurve ist natürlich nicht möglich. Die Grenzdicke der schwachen energiereichen Gruppe sollte etwa bei $0,16 \text{ g Al/cm}^2$ liegen. Für die Auswertung ist es nun von entscheidender Bedeutung, daß das β -Spektrum aus β -Linien besteht, da es sich beim 52-Stunden-Pb um einen K -Strahler handelt. Prinzipiell stehen zur Energiebestimmung von β -Linien aus Absorptionsmessungen zwei Verfahren zur Verfügung: Entweder man bestimmt die „Praktische Reichweite“ und entnimmt die zugehörige Energie der von Schonland und Varder¹⁾ experimentell gefundenen Beziehung zwischen praktischer Reichweite und Elektronenenergie, oder man mißt die „Grenzdicke“ und schließt auf die Energie nach den Messungen von Lenard und Mitarbeitern²⁾. Bei Elektronenlinien ist das Feathersche Verfahren seiner ganzen Anlage nach von vornherein auszuschließen: Die Lenardsche Grenzdicke ist definiert als die Absorberdicke, hinter der die anfängliche Intensität praktisch auf

¹⁾ B. F. J. Schonland u. R. W. Varder, Handb. d. Phys. **22**, 2, Artikel. Bothe, S. 36. — ²⁾ P. Lenard, Handb. d. Phys. **XXII**, 2, Artikel Bothe, S. 35.

Null abgefallen ist. Sie ist natürlich nur ungenau meßbar und beträgt hier für die zweite energiereiche β -Linie nach Fig. 2 etwa $0,16 \text{ g Al/cm}^2$. Nach

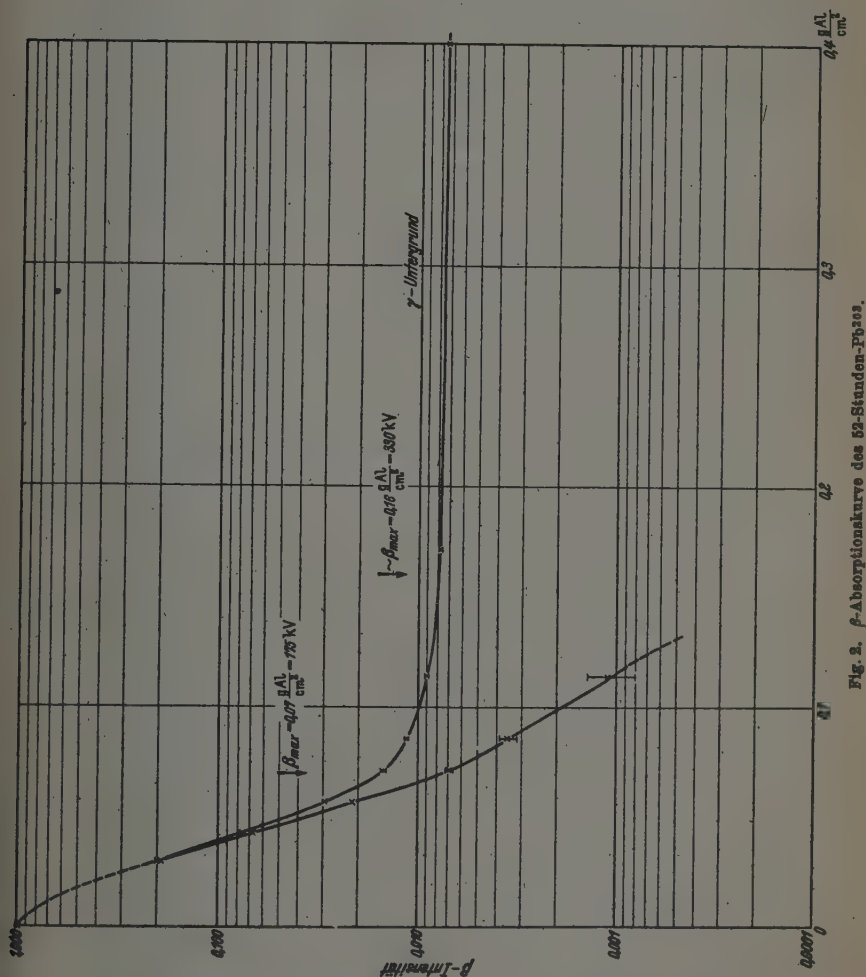


Fig. 2. β -Absorptionskurve des 52-Stunden-Pb203.

der Lenardschen Kurve entspricht das einer Elektronenenergie von 880 keV. Die Grenzdicke der energieärmeren β -Linie kann aus unserer Kurve kaum entnommen werden. Bei der Bestimmung von Praktischen Reichweiten

von β -Linien geht nun bekanntlich nur der Absorptionsverlauf zwischen Anfangsintensität ohne Absorber bis zu nur etwa einem Zehntel der Anfangsintensität ein. Dieser ist aber hier von Krishnan und Nahum genau ausgemessen worden und kann nur unwesentlich von der zweiten, sehr schwachen β -Linie beeinflusst sein. Trägt man nun diese Kurve nicht logarithmisch, sondern linear auf und bestimmt nach ihrer Definition die Praktische Reichweite, so erhält man nach Schonland und Varder daraus eine β -Energie von 180 keV. Einer β -Linie dieser Energie entspricht nach Lenard eine Grenzdicke von 0,067 g Al/cm². Tatsächlich liegt nun der Knick in unserer β -Absorptionskurve in der Gegend dieses Wertes. Wir möchten also annehmen, daß 2 β -Linien von 180 und 330 keV vorhanden sind.

Krishnan und Nahum geben eine Grenzdicke von 0,11 g Al/cm² an. Dieser Wert ist verständlicherweise kleiner als der hier angegebene von 0,16 g Al/cm², weil Krishnan und Nahum die energiereichere β -Linie bei der Messung entgangen ist. Aus ihrer Grenzdicke schließen sie nach einem nicht angegebenen Verfahren auf eine Elektronenenergie von 500 keV. Fajans und Voigt geben für die Grenzdicke gleichfalls einen Wert von 0,11 g Al/cm² an. Nach einer Kurve in dem Buch von Rasetti¹⁾ ordnen sie dieser Grenzdicke einen Wert von 370 keV zu. Hier ist insofern ein Irrtum unterlaufen, als die Rasettische Kurve eine Beziehung zwischen der Praktischen Reichweite und der Elektronenenergie nach Schonland und Varder darstellt, wie auch Rasetti auf S. 67 seines Buches angibt. Fajans und Voigt haben aber die Grenzdicke und nicht die Praktische Reichweite gemessen. Aus ihrem Wert von 0,11 g Al/cm² ergibt sich mit der Lenard'schen Grenzdicke-Energie-Beziehung eine Elektronenenergie von 250 keV, welche naturgemäß zwischen unseren β -Energien von 180 und 330 keV liegt.

Die Absorptionskurve der γ -Strahlung enthält Fig. 3a. Sie wurde mit einem Pt-Zählrohr gemessen. Es bestand aus einem Messingzylinder von 0,5 mm Wandstärke, der mit einem 0,1 mm dicken Pt-Blech ausgekleidet war. Der Abfall innerhalb des ersten mm Blei rührt von einer Röntgenstrahlung her, worauf weiter unten näher eingegangen werden soll. Die γ -Absorptionskurve zeigt das Vorhandensein mehrerer γ -Linien an. Die oben beschriebenen zwei β -Linien von 180 und 330 keV sind durch innere Umwandlung von zwei γ -Linien zu deuten. Da die K-Ablösearbeit von Blei bei rund 90 keV liegt, sollten die γ -Energien die Werte 270 und 420 keV haben. Die γ -Absorptionskurve läßt sich nun durchaus als aus zwei γ -Linien dieser Energie zusammengesetzt auffassen, wie die Zerlegung in Fig. 3a

¹⁾ F. Rasetti, Elements of Nuclear Physics, New York 1936, S. 68.

zeigt. Die energiereichere γ -Linie macht danach einige Prozent des gesamten γ -Effektes aus. Diese Deutung der γ -Absorptionskurve ist natürlich nicht sehr sicher, insbesondere, weil die Kurve nicht bis zu noch größeren Blei-Absorberdicken gemessen werden konnte. Bei der Auswertung der γ -Absorptionskurve wurde auf Streuung und schrägen Durchgang dadurch

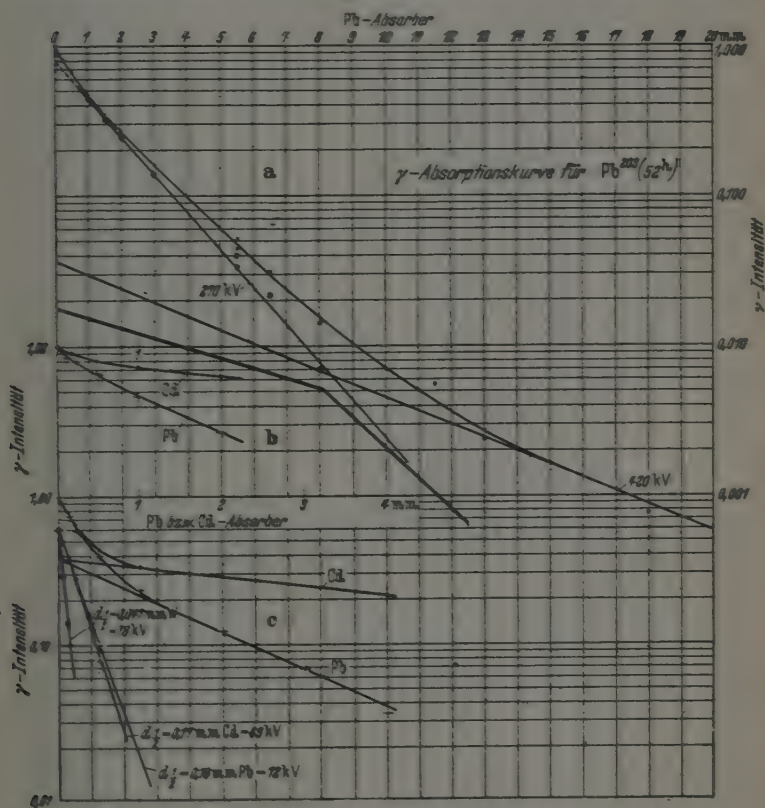


Fig. 3. γ -Absorptionskurve des 53-Stunden- Pb^{210} .

korrigiert, daß die Absorptionskurven für die Vernichtungsstrahlung von Ag^{106} (35 Minuten) und für die 455 keV γ -Strahlung von Be^7 gemessen und mit den bei idealer Geometrie zu erwartenden verglichen wurden. Man erhält so sehr genau die für die hier verwandte Geometrie notwendigen Korrekturen. Die beiden γ -Quanten entsprechen Energieniveaus von Tl^{203} .

Fig. 3b und c zeigt den Anfangsteil der γ -Absorptionskurve in vergrößertem Maßstab und außerdem eine Absorptionskurve mit Cd-Absorbern. Hier tritt die oben erwähnte dritte weiche γ -Komponente stärker hervor. Um sie besonders ausgeprägt zu erhalten, wurde die γ -Absorptionskurve mit einem Al-Zählrohr von 1 mm Wandstärke gemessen, das mit 0,05 mm starkem Cd-Blech ausgekleidet war (kurz als Cd-Zählrohr bezeichnet). Nach bekannten Daten über die γ -Absorption und Auslösewahrscheinlichkeit in verschiedenen Metallen ist die Empfindlichkeit unseres Cd-Zählrohrs für harte Röntgenstrahlung im Vergleich zu einer γ -Strahlung von einigen 100 keV viel größer als bei dem Pt-Zählrohr. Dementsprechend macht in Fig. 3c die weiche Komponente etwa 60% des gemessenen γ -Effektes aus. Die Differenzkurven in Fig. 3c zeigen, daß sich für die Energie der weichen Komponente bei Absorption mit Blei: 72 keV, mit Cadmium: 69 keV und mit Wolfram: 78 keV, d. h. rund 70 keV ergibt. Diese dritte γ -Linie ist zu deuten als die Röntgenstrahlung von Tl, welche bei dem K-Zerfall des 52-Stunden-Pb zu erwarten ist. Der Schwerpunkt der Röntgen-K-Strahlung von Thallium liegt bei 74 keV, womit der gemessene Wert gut übereinstimmt. Eine Unterscheidung zwischen Thallium- oder Blei-Röntgenstrahlung ist aus diesen Messungen nicht möglich.

Auch Krishnan und Nahum fanden bei Verwendung von Ta-, W- und Pb-Absorbern, daß die Röntgenstrahlung des 52-Stunden-Bleis zu Thallium oder Blei gehören muß. Die Ergebnisse von Fajans und Voigt sind für die Festlegung einer Röntgenstrahlung nicht genau genug.

Nach Fig. 2 besteht der mit einem Al-Zählrohr gemessene Effekt zu 0,8% aus γ -Effekt. Eine Abschätzung der absoluten Häufigkeiten von Elektronen, γ -Quanten und Röntgenstrahlen ergab größenordnungsmäßig gleiche Häufigkeit der γ - und Röntgenquanten, d. h. also auch absolut eine starke Röntgenstrahlung, wie es bei einem K-Strahler zu erwarten ist. Die Elektronen scheinen etwa dreimal seltener zu sein als die γ -Quanten, doch sind solche Abschätzungen naturgemäß nur mit großer Unsicherheit durchführbar.

5. Das 68-Minuten-Pb^{204, 205}.

Wenn man Blei mit schnellen Neutronen von (Be + d) bestrahlt und die Abfallskurve einer dicken Schicht mißt, erhält man die Kurve der Fig. 4. Eine Filterung der Neutronen mit Cd ändert das Ergebnis nicht. Die längere der beiden Halbwertszeiten ist das 3,8-Stunden-Pb²⁰⁹, welche nach den obigen Ausführungen auch durch Anlagerung schneller Neutronen entsteht. Nach Abzug dieser — sehr genau bekannten — Halbwertszeit bleibt die

in Fig. 4 gezeichnete Differenzkurve übrig, welche einer Halbwertszeit von 68 Minuten entspricht. Da, wie weiter unten näher beschrieben, dieses 68-Minuten-Pb im Gegensatz zum 3,3-Stunden-Pb mit einer starken γ -Strahlung verbunden ist, erhält man einen reinen 68-Minuten-Effekt, wenn man den γ -Effekt einer mit schnellen (Be + d)-Neutronen bestrahlten Bleiprobe mißt. Bei der Bestrahlung mit (Be + d)-Neutronen entsteht nach dem vorhergehenden Abschnitt das auch γ -aktive 52-Stunden-Pb nicht.

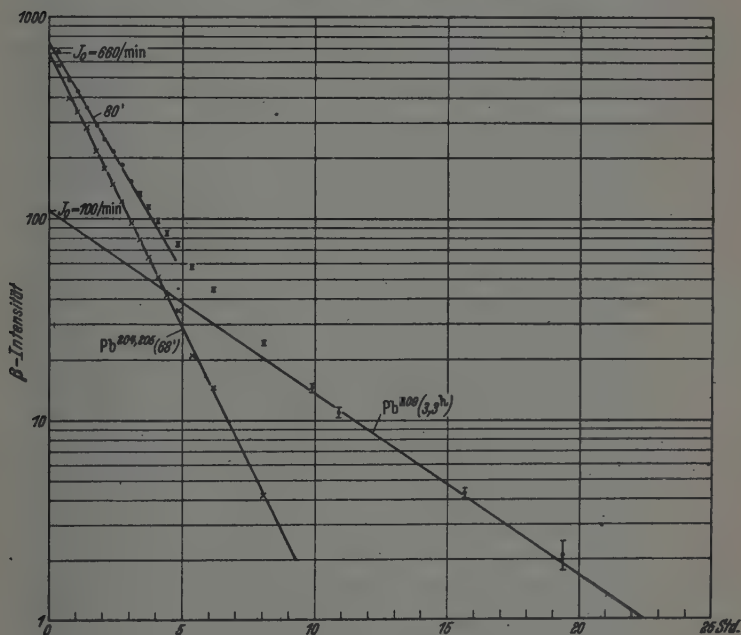


Fig. 4. β -Abfallskurve des 68-Minuten-Pb²⁰⁴ oder 205.

Die Messung der γ -Aktivität ist also ein einfaches Mittel, um das 68-Minuten-Pb vom 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹ meßtechnisch zu trennen. Die γ -Abfallskurven fielen auf Null ab und lieferten für die Halbwertszeit den Wert von 68 ± 2 Minuten.

Von De Vries und Diemer¹⁾ ist über ein 80-Minuten-Pb berichtet worden. Es trat auf bei Bestrahlung von Blei mit schnellen (Li + d)-Neutronen von 60 g (Ra + Be)-Äquivalent. Bemerkenswerterweise fällt

¹⁾ H. de Vries u. G. Diemer, Physica 6, 599.

unsere unzerlegte Kurve in Fig. 4 am Anfang auch genau mit 80 Minuten ab. Vermutlich haben De Vries und Diemer aus Intensitätsgründen mit dicker Schicht gemessen und bei ihrer im Vergleich zu unserer wesentlich kleineren Neutronenintensität nur den Anfangsteil der Abfallskurve ausmessen können, welcher auch bei uns mit 80 Minuten abfällt. Ihr Ergebnis wäre so zwanglos verständlich. In ihrer kürzlich erschienenen Arbeit berichten Fajans und Voigt²⁾ über ein 65-Minuten-Pb, welches mit sehr geringer Intensität bei der Bestrahlung von Thallium mit Deuteronen entsteht und welches wohl mit unserem 68-Minuten-Pb identisch ist. In Tabelle 5 wurden die bisherigen Ergebnisse zusammengestellt.

Bei unseren Zuordnungsversuchen des 68-Minuten-Pb mit U- und Th-Blei konnten wir uns wie beim 52-Stunden-Pb²⁰³ darauf beschränken, den γ -Effekt zu messen. Genau wie beim 52-Stunden-Pb²⁰³ wurden die Proben von gewöhnlichem, Uran- und Thorblei unter genau gleichen Bedingungen bestrahlt. Ohne vorherige chemische Abtrennung wurde dann der γ -Effekt der Bleibleche gemessen. Der Nulleffekt und der γ -Effekt vom im Uran- und Thorblei enthaltenen RaD wurde in Abzug gebracht. Bei der Bestrahlung mit schnellen ($\text{Be} + d$)-Neutronen trat das 68-Minuten-Pb nur bei gewöhnlichem Blei auf. Die Intensitätsverhältnisse waren:

$$\text{Gewöhl. Blei : U—Pb : Th—Pb} = 85 : < 1 : < 1.$$

Danach muß das 68 Minuten-Pb aus dem Pb²⁰⁴ entstanden sein. Die chemischen Versuche von Fajans und Voigt und uns schließen die Möglichkeit einer Verunreinigung in unserem gewöhnlichen Blei aus.

Zu diskutieren wäre jetzt die Frage nach dem Entstehungsprozeß. Da das 68-Minuten-Pb mit schnellen ($\text{Be} + d$)- und ($d + d$)-Neutronen auftritt, kann es sich nicht um einen Pb ($n, 2n$) Prozeß handeln. Die beiden anderen möglichen Prozesse wären Pb²⁰⁴ (n, n), Pb²⁰⁴ (isomer) oder Pb²⁰⁴ (n, γ) Pb²⁰⁵. Bei der letzteren Umwandlung müßte dann genau wie beim 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹ eine Anlagerung schneller Neutronen vorliegen. Durch eine vergleichende Bestrahlung mit ungefilterten und mit Cd-gefilterten ($\text{Be} + d$)-Neutronen, welche mit Paraffin verlangsamt waren, haben wir nach einem Pb (n, γ) Pb (68 Minuten)-Prozeß mit thermischen Neutronen gesucht. Es ergab sich bei beiden Bestrahlungsarten kein Unterschied der Aktivität und für den Wirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen die sehr kleine obere Grenze von $7 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$. Dieser Wert wurde aus der Aktivität von gleichzeitig mitbestrahltem Mangan bestimmt. Wenn das 68-Minuten-Pb zur Masse 205 gehört, sollte es durch einen Pb²⁰⁶ ($n, 2n$)-Prozeß

¹⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Ergebnisse über das 68-Minuten-Pb²⁰⁴ oder 205.

	Prozeß	Halbwertszeit	β - und γ -Energie	Zuordnung	Wirkungsquerschnitt
1. De Vries, Diemer ¹⁾	Pb ($n, 2n$)	80 min	$\beta_{1/2} = 0,027 \text{ g Al/cm}^2$	Pb ²⁰³ vermutet	
2. Fajans, Voigt ²⁾	<p>Tl ($d, {}^n_{2n}$)?</p> <p>Nicht mit Pb (d, p)</p> <p>Nicht mit Pb (d, p)</p>	<p>65 min ± 5</p>	<p>β-Linie mit Grenzdicke = $0,38 \pm 0,03 \text{ g Al/cm}^2$ $E_\beta = 1,00 \pm 0,05 \text{ MeV}$ $E_\gamma = 1 \text{ MeV}$</p>		
3. Krishnan, Nahum ³⁾	Nicht mit Pb (d, p)				
4. Maurer, Ramm	<p>Mit schnellen Neutronen von (Li + d) (Be + d) (d + d) (C + d)</p> <p>Nicht durch Pb (n, γ) mit thermischen Neutronen</p>	68 min ± 2	<p>β-Linie mit Grenzdicke = $0,40 \pm 0,03 \text{ g Al/cm}^2$ $E_\beta = 750 \text{ keV}$ (wahrscheinlich mehrere Linien) $E_\gamma = 900 \text{ keV}$ (mehrere Linien) $E_X = 69 \text{ keV}$</p>	<p>Pb (68') tritt nur bei gewöhnlichem Blei, nicht bei Uran- und Thorblei auf.</p> <p>Ausgangsisotop deshalb Pb²⁰⁴.</p> <p>Fraglich ob: Pb²⁰⁴ (n, γ) Pb²⁰⁵ oder: Pb²⁰⁴ (n, n) Pb²⁰⁴ isomer</p>	<p>W.Q. für (n, γ) mit thermischen Neutronen $< 7 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$</p>

¹⁾ H. de Vries u. G. Diemer, Physica 6, 599. — ²⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941.³⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Camb. Phil. Soc. 36, 490, 1940.

herstellbar sein und dann bei Uranblei, welches praktisch nur aus Pb^{206} besteht (s. Tabelle 2), besonders stark auftreten. Bei einer Bestrahlung unserer drei Bleiprobe mit schnellen $(\text{Li} + d)$ -Neutronen zeigte aber nur das gewöhnliche Blei eine 68-Minuten-Aktivität. Die relativen Intensitäten waren:

$$\text{Gewöhl. Pb} : \text{U—Pb} : \text{Th—Pb} = 340 : < 1 : < 2,5.$$

Der fragliche Prozeß $\text{Pb}^{206} (n, 2n)$, Pb^{206} (68 Minuten) war also nicht nachweisbar. Es sei noch bemerkt, daß die Ausbeute an 68-Minuten-Pb mit der Maximalenergie der Neutronen stark anstieg, wenn mit gleichen Dosen von schnellen $(\text{C} + d)$ -, $(d + d)$ -, $(\text{Be} + d)$ - und $(\text{Li} + d)$ -Neutronen bestrahlt wurde. Beim Übergang von Be nach Li trat aber kein Sprung auf. Nach Fajans, Voigt und Krishnan, Nahum ist das 68-Minuten-Pb bei Bestrahlung von Blei mit Deuteronen neben dem stark auftretenden 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹ nicht nachweisbar. Nach den hier beschriebenen Versuchen mit gewöhnlichem und radiogenem Blei hat also das 68-Minuten-Pb die Massenzahl 204 oder 205. Sie lassen aber keine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten zu.

Bevor zur Frage der Massenzahl weiter Stellung genommen wird, sollen unsere β - und γ -Absorptionsmessungen besprochen werden. Die Ermittlung der β -Absorptionskurve wird dadurch erschwert, daß neben dem 68-Minuten-Pb gleichzeitig immer das 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹ angeregt wird und bei Bestrahlung mit $(\text{Li} + d)$ -Neutronen auch mit geringerer Intensität das 52-Stunden-Pb²⁰³. Da aber die β -Absorptionskurven des 3,3-Stunden-Pb²⁰⁹ und des 52-Stunden-Pb²⁰³ schon für sich gemessen wurden und deren β -Strahlen außerdem relativ weich sind (s. Teil I, 3 und 4), waren die wegen der mitangeregten beiden Halbwertszeiten anzubringenden kleinen Korrekturen sehr genau bekannt. Unsere β -Absorptionskurve des 68-Minuten-Pb zeigt Fig. 5. Nach Nebelkammerbeobachtungen von Fajans und Voigt sendet das 68-Minuten-Pb negative Elektronen aus. Wie ein Blick auf die Isotopenkarte zeigt, kann es sich bei den β -Strahlen eines $\text{Pb}^{204, 205}$ nicht um ein kontinuierliches β -Spektrum handeln. Die Elektronen sind beim Vorliegen eines isomeren Pb^{204} oder eines wegen der fehlenden Positronen als K-Strahler zu deutenden Pb^{205} als β -Linien aufzufassen. Aus unserer Kurve ergibt sich eine Grenzdicke von $0,41 \pm 0,03 \text{ g Al/cm}^2$ in naher Übereinstimmung mit Fajans und Voigt, welche $0,38 \pm 0,03 \text{ g Al/cm}^2$ angeben. Nach der Grenzdicke-Energie-Beziehung für monochromatische Elektronenstrahlen von Lenard und Mitarbeitern ergibt sich daraus eine Energie von 750 keV. Die Form unserer β -Absorptionskurve läßt das Vorhandensein weiterer, weicherer β -Linien möglich erscheinen.

Fajans und Voigt schließen aus ihrer gemessenen Grenzdicke von $0,98 \text{ g Al/cm}^2$ nach der Featherschen Formel auf eine Energie von $1,00 \pm \pm 0,05 \text{ MeV}$. Diese Formel ist aber nur auf ein β -Kontinuum anwendbar unter der Voraussetzung, daß die „Reichweite“ in g Al/cm^2 nach Feathers Verfahren durch Vergleich mit der β -Absorptionskurve von RaE bestimmt wird.

Der konstante Rest von 10% des Gesamteffekts unserer β -Absorptionskurve besteht aus γ -Strahlung. Fig. 6a stellt eine Absorptionskurve dieser

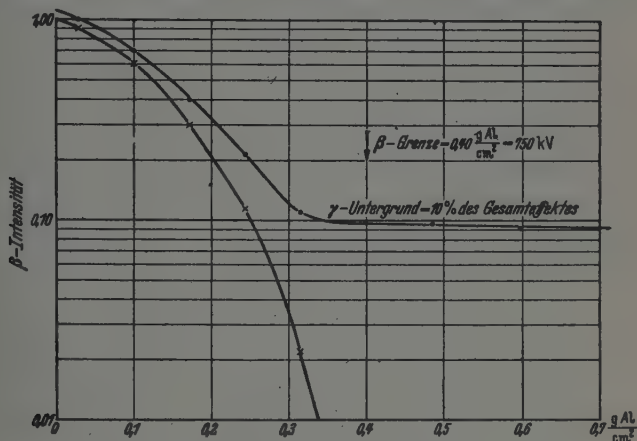


Fig. 5. β -Absorptionskurve des 88-Minuten-Pb²⁰⁴ oder 206.

γ -Strahlung mit Blei-Absorbern dar. Sie zeigt das Vorhandensein mehrerer γ -Linien an. Wenn man annimmt, daß der Kurvenverlauf oberhalb 15 mm Blei-Absorber der härtesten vorhandenen γ -Linie entspricht, sollte diese eine Energie von etwa 900 keV haben. Für Streuung und schrägen γ -Strahldurchgang durch den Blei-Absorber wurden die im vorigen Abschnitt näher angegebenen, empirisch ermittelten Korrekturen angebracht. Für die sicher auch vorhandene weichere γ -Strahlung ist keine sichere Energieangabe möglich. Die oben angegebene härteste β -Linie von 750 keV sollte aus einer γ -Linie von 840 keV entstanden sein. Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 900 keV ist so gut, wie man sie bei der verwandten Methode erwarten kann.

Fig. 6b zeigt in vergrößertem Maßstab eine Absorptionskurve, die mit dem oben auf S. 616 beschriebenen Cd-Zählrohr und mit Cd als Absorber aufgenommen wurde. Das Zählrohr ist, wie dort erläutert wurde, für harte Röntgenstrahlen im Vergleich zu den hier gemessenen γ -Strahlen viel

empfindlicher als das Pt-Zählrohr, mit dem die Kurve 6a erhalten wurde. Der anfänglich starke Abfall rührt, wie die eingezeichnete Differenzkurve zeigt, von einer γ -Strahlung von rund 70 keV her und ist als Röntgen-K-Strahlung von Thallium oder Blei zu deuten. Eine Abschätzung der absoluten Häufigkeiten der β -, γ - und Röntgenstrahlung ergibt mit dem schon

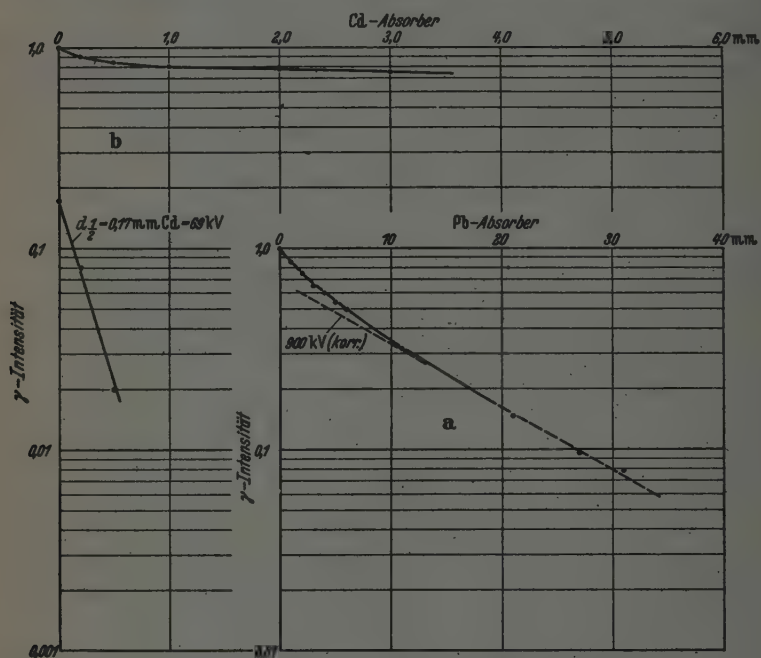


Fig. 6. γ -Absorptionskurve des 68-Minuten-Pb²⁰⁴ oder Pb²⁰⁵.

erwähnten Vorbehalt hier eine etwa 20 mal größere Häufigkeit der γ -Quanten im Verhältnis zu den Elektronen, die Röntgenquanten scheinen im Verhältnis zu den γ -Quanten etwas seltener zu sein als beim 52-Stunden-Körper.

Die entscheidende Frage für die Deutung des 68-Minuten-Pb als isomeres Pb²⁰⁴ oder als K-Strahler Pb²⁰⁵ ist nun die Zuordnung der Röntgenstrahlen zu Blei oder Thallium. Die obige Absorptionsmessung ist dafür natürlich zu ungenau. Zu genaueren Messungen nach der vorerst allein in Betracht kommenden Methode der kritischen Absorption reichte unsere Intensität nicht aus; auch ist die Methode für die Unterscheidung von Tl- und Pb-Röntgenstrahlung nicht mehr besonders geeignet.

Für die Erklärung des Pb (68 Minuten) als isomeres Pb^{204} spricht, daß seine Entstehung durch Anlagerung thermischer Neutronen nicht nachgewiesen werden könnte, wohl aber durch unverlangsamte Neutronen von $(\text{C} + d)$, $(d + d)$, $(\text{Be} + d)$ und $(\text{Li} + d)$. Die mit der Neutronen-Maximalenergie zunehmende Ausbeute wäre gleichfalls zu verstehen. Auch die erfolglose Suche nach einem $\text{Pb}^{206} (n, 2n) \text{Pb}^{205}$ (68-Minuten)-Prozeß, welcher von dem gegenüber Pb^{204} rund 17mal häufigeren Pb^{206} ausgehen würde, deutet in derselben Richtung. Gegen das Vorliegen eines isomeren Pb^{204} spricht die nach der Drehimpulstheorie für ein Niveau von 900 keV und eine Halbwertszeit von 68 Minuten vorliegende Notwendigkeit, ein ungewöhnlich großes $\Delta I = 6 - 71$) annehmen zu müssen, und außerdem das Auftreten mehrerer γ -Linien. Bei geraden Kernen scheinen auch bisher Isomeriefälle noch nicht bekannt zu sein.

Nachdem bei $\text{Pb}^{208} (n, \gamma)$ und bei $\text{Bi}^{209} (n, \gamma)$ eine Anlagerung schneller Neutronen gefunden wurde bei kleinem Wirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen, könnte sehr wohl ein $\text{Pb}^{204} (n, \gamma) \text{Pb}^{205}$ (68 Minuten)-Prozeß vorliegen. Auffällig wäre die erfolglose Suche nach einem $\text{Pb}^{206} (n, 2n)$ -Prozeß. Die γ -Linien wären dann ohne Schwierigkeit als Anregungsniveaus von Tl^{205} zu deuten.

Fajans und Voigt²⁾ haben in einem anderen Fall (Bi (6,3 Stunden)) vorgeschlagen, aus der besonders bei schweren Kernen wahrscheinlich geringeren Ausbeute von $(d, 2n)$ - gegenüber (d, n) -Prozessen Schlüsse zu ziehen. Wenn das allgemein erlaubt ist, sollte ein $\text{Tl}^{203} (d, n) \text{Pb}^{204}$ (68 Minuten)-Prozeß häufiger sein, als ein $\text{Tl}^{203} (d, 2n) \text{Pb}^{203}$ (52 Stunden)-Prozeß. Die nach Fajans und Voigt im Vergleich zum 52-Stunden-Pb sehr geringe Intensität ihres 65-Minuten-Pb wäre aber doch zu verstehen, weil ja bei der als häufig anzunehmenden Umwandlung $\text{Tl}^{203} (d, n) \text{Pb}^{204}$ (68 Minuten) nur ein kleiner Teil der entstehenden Pb^{204} -Kerne im isomeren Zustand zurückbleiben könnte. Wenn das 68-Minuten-Pb zur Masse 205 gehören sollte, d. h. also bei Fajans und Voigt durch den Prozeß $\text{Tl}^{205} (d, 2n) \text{Pb}^{205}$ zu erklären wäre, würde das 68-Minuten- und 54-Stunden-Pb in beiden Fällen durch einen „unwahrscheinlichen“ Prozeß zustande kommen. Da Tl^{205} dreimal häufiger ist als Tl^{203} , wäre die geringe Ausbeute an 68-Minuten-Pb schwer zu verstehen. Doch ist solchen Argumenten nicht allzuviel Gewicht beizulegen, weil die Ausbeute einer Umwandlung von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängt.

¹⁾ S. Flügge, Phys. ZS. 42, 221, 1941. — ²⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941.

6. Das 1,6-Minuten-Blei.

Waldmann und Collins¹⁾ fanden bei der Bestrahlung von Blei mit harten Röntgenstrahlen von 1 MeV ein metastabiles Pb von 1,6 Minuten Halbwertszeit. Wir haben erfolglos versucht, eine solche γ - oder β -Periode mit schnellen (Be + d)- oder (Li + d)-Neutronen herzustellen.

7. Das 10,25-Minuten-Pb von Krishnan und Nahum.

Krishnan und Nahum²⁾ berichteten über ein Blei von 10,25 Minuten Halbwertszeit aus mit Deuteronen bestrahltem Thallium, welches nach Nebelkammerbeobachtungen Positronen aussandte. Sie ordneten es der Masse 203 zu. Nach unseren Isotopenuntersuchungen gehört zu dieser Masse das Pb von 52 Stunden Halbwertszeit. Nach Bestrahlung mit schnellen (Li + d)-Neutronen haben wir erfolglos nach einem 10,25-Minuten-Pb gesucht. Inzwischen haben Fajans und Voigt³⁾ den Versuch von Krishnan und Nahum wiederholt und bei sorgfältiger chemischer Abtrennung gleichfalls kein 10,25-Minuten-Pb gefunden.

Teil II.

Es soll im folgenden kurz berichtet werden über künstlich radioaktive Isotope, welche insbesondere durch (n, p)- und (n, α)-Prozesse der Nachbar-elemente des Bleies entstehen. Das Ziel war im wesentlichen eine Festlegung von Massenzahlen. Die obige Arbeit über die künstlich radioaktiven Blei-Isotope ist aus dieser Untersuchungsreihe hervorgegangen.

1. $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210} (\text{RaE} = 5 \text{ Tage})$.

Die Umwandlung $\text{Bi}^{209} (d, p) \text{Bi}^{210}$ (5 Tage) ist von mehreren Autoren⁴⁾ genauer untersucht worden. Vom $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210}$ -Prozeß war nach O'Neal und Goldhaber⁵⁾ lediglich bekannt, daß sein Wirkungsquerschnitt $< 10^{-25} \text{ cm}^2$ ist. Bei Bestrahlung von Bi mit thermischen Neutronen von (Be + d) erhielten wir u. a. bei Benutzung des oben beschriebenen Scillard-Chalmers-Verfahrens für Bi einen schwachen Effekt, welcher mit 5 Tagen abfiel, also dem Prozeß $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210} = \text{RaE}$ (5 Tage) zuzuordnen war.

¹⁾ B. Waldmann u. G. B. Collins, Phys. Rev. **57**, 338, 1940. —

²⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. **36**, 490, 1940. —

³⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. **60**, 619, 1941. — ⁴⁾ J. J. Livingood, Phys. Rev. **50**, 425, 1936; D. G. Hurst, R. Latham u. W. B. Lewis, Proc. Roy. Soc. London (A) **147**, 126, 1940; J. M. Cork, J. Halpern u. H. Tatel, Phys. Rev. **57**, 348, 371, 1940. — ⁵⁾ R. D. O'Neal u. M. Goldhaber, Phys. Rev. **59**, 102, 1941.

Eine Cd-Filterung der verlangsamen Neutronen setzte den Effekt um 65% herab. Es handelt sich also bei dem beobachteten Effekt zum Teil um eine Anlagerung thermischer Neutronen. Durch Vergleich mit der Aktivität von Mn^{56} unter gleichen Bestrahlungsbedingungen ergab sich für den Wirkungsquerschnitt von $\text{Bi}^{209}(n, \gamma)$ für Anlagerung thermischer Neutronen ein Wert von rund 10^{-27} cm^2 . Auch beim Bi^{209} wurde bei der Bestrahlung mit schnellen $(\text{Be} + d)$ - und $(\text{Li} + d)$ -Neutronen eine Anlagerung schneller Neutronen beobachtet, genau wie oben bei $\text{Pb}^{209}(n, \gamma)$ beschrieben.

Nach einem Bi^{208} aus $\text{Bi}^{209}(n, 2n)$ haben wir ohne Erfolg gesucht.

2. Das 13-Tage- Tl^{202} .

Krishnan und Nahum¹⁾ fanden bei Bestrahlung von Quecksilber mit Deuteronen und von Thallium mit schnellen Neutronen ein Thallium-Isotop von 13 Tagen Halbwertszeit, welches sie Tl^{202} zuordneten. Fajans und Voigt²⁾ gaben für die Halbwertszeit den Wert $11,8 \pm 1,2$ Tage an. Durch den Prozeß $\text{Tl}^{203}(n, 2n) \text{Tl}^{202}$ haben wir starke Präparate hergestellt und die γ -Strahlung durch Absorption mit Blei genauer untersucht. Wir erhielten für den γ -Effekt eine Halbwertszeit von 13 Tagen. Der mit einem Al-Zähler gemessene Effekt besteht zu rund 5% aus γ -Effekt. Die Absorptionskurve zeigt zwei γ -Linien von 68 und 400 keV. Die weiche γ -Komponente tritt absolut genommen stark auf und ist als die beim K -Zerfall des $\text{Tl}^{202} \rightarrow \text{Hg}^{202}$ zu erwartende Hg-Röntgenstrahlung zu deuten. Die zweite Komponente von 400 keV entspricht einem Anregungsniveau des Hg^{202} . Zur Ausmessung einer β -Absorptionskurve bei genügend dünner Tl-Schicht reichte unsere Intensität nicht aus. Doch ist die Energie der Elektronen nach Messungen an dicker Schicht gering und von der bei innerer Umwandlung zu erwartenden Größe.

3. Das 3,5-Jahre- Tl^{206} .

Von Fajans und Voigt²⁾ wurde ein negative Elektronen aussendendes Tl-Isotop von 3,5 Jahren Halbwertszeit aufgefunden. Die Aktivität entsteht in Übereinstimmung mit unseren Versuchen auch bei Bestrahlung von Thallium mit thermischen Neutronen von $(\text{Be} + d)$ und schnellen Neutronen von $(\text{Li} + d)$. Die beiden stabilen Thalli. n -Isotope haben die Massen 208 und 205. Trotzdem das 3,5-Jahre-Tl mit Cd-gefilterten schnellen, energiereichen Neutronen auftritt, wurde es von Fajans und Voigt Tl^{206} zugeordnet. Nachdem hier bei Pb^{208} und Bi^{209} eine Anlagerung schneller

¹⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Cambr. Phil. Soc. 36, 490 1940.

— ²⁾ K. Fajans u. A. F. Voigt, Phys. Rev. 60, 619, 1941.

Neutronen gefunden worden ist, braucht darin nicht unbedingt ein Widerspruch gesehen zu werden. Eine Bestätigung der versuchsweisen Massenzuordnung von Fajans und Voigt sollte durch den Prozeß $\text{Bi}^{209} (n, \alpha) \text{Tl}^{206}$ möglich sein, da Wismut ein Reinelement der Masse 209 ist. Wir haben nach langer Bestrahlung von einer großen Menge Wismut erfolglos nach einem solchen Prozeß gesucht. Da aber Tl^{206} als gerader Kern wahrscheinlich den Spin 0 und Bi^{209} den Spin $\frac{9}{2}$ hat, wird ein $\text{Bi}^{209} (n, \alpha) \text{Tl}^{206}$ -Prozeß sehr selten sein. Auch nach einer langen Bestrahlung einer großen Bleimenge fanden wir kein Tl von großer Halbwertszeit. Die Frage nach der Massenzahl des Tl von 8,5 Jahren muß offen bleiben.

4. Das 5,5-Minuten- Hg^{205} .

Krishnan und Nahum¹⁾ fanden bei Bestrahlung von Quecksilber mit Deuteronen ein Hg-Isotop von 5,5 Minuten Halbwertszeit, welches nicht auftrat, wenn Quecksilber mit schnellen Neutronen bestrahlt wurde. Sie ordneten dieses Isotop deshalb dem Hg^{205} zu. Dasselbe Isotop läßt sich nach unseren Versuchen durch die Umwandlungen $\text{Tl} (n, p) \text{Hg} (5,5 \text{ Minuten})$ und auch $\text{Pb} (n, \alpha) \text{Hg} (5,5 \text{ Minuten})$ herstellen. Damit ist die Massenzahl eindeutig auf 203 oder 205 beschränkt, wobei nach obigem 205 der wahrscheinlichere Wert ist.

5. Das 30—60-Tage- Hg^{203} .

Nach Krishnan und Nahum¹⁾ tritt bei der Bestrahlung von Quecksilber mit Deuteronen eine sehr schwache Quecksilberaktivität von ~ 60 Tagen Halbwertszeit auf. Die Strahlung besteht aus Elektronen. Bei der Bestrahlung von Quecksilber mit schnellen $(\text{Li} + d)$ -Neutronen, d. h. also durch einen $\text{Hg} (n, 2n)$ -Prozeß, fanden Sherr, Bainbridge und Anderson²⁾ ein Quecksilber-Isotop von etwa 50 Tagen Halbwertszeit. Wir haben bei starker Bestrahlung von Thallium mit $(\text{Li} + d)$ -Neutronen eine sehr schwache Hg-Aktivität von rund 30 Tagen Halbwertszeit gefunden. Die Aktivität ist chemisch dem Quecksilber zuzuordnen, da sie u. a. mit Quecksilber leicht destillierbar ist. Es ist anzunehmen, daß die in den drei Fällen gemessenen langen Hg-Aktivitäten identisch sind. Da das 30- bis 60-Tage-Hg nach Sherr, Bainbridge und Anderson durch einen $\text{Hg} (n, 2n)$ -Prozeß herstellbar ist, sollten nur Massenzahlen < 204 in Betracht kommen. Da sie nach dieser Arbeit aus $\text{Tl}^{203, 205} (n, p)$ zu gewinnen

¹⁾ R. S. Krishnan u. E. A. Nahum, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 490, 1940.

— ²⁾ R. Sherr, K. T. Bainbridge u. H. H. Anderson, Phys. Rev. **60**, 473, 1941; **59**, 937, 1941.

ist, bleibt als einzige Massenzahl 203 übrig, wenn man der Massenzahl 205 die Hg-Aktivität von 5,5 Minuten zuordnet. Die hier beobachtete Hg-Aktivität käme dann durch den Prozeß $\text{TI}^{203} (n, p) \text{Hg}^{203}$ (30–60 Tage) zustande.

Mattauch und Flügge ordnen in ihrem neu erschienenen Tabellenwerk¹⁾ der Massenzahl 203 eine andere Aktivität, und zwar die schon lange bekannte Hg-Aktivität von 25 bis 40 Stunden Halbwertszeit zu. Sherr, Bainbridge und Anderson zeigen dagegen durch Versuche mit $\text{Au} + d$ und $\text{Pt} + \alpha$, daß 197 die wahrscheinlichste Massenzahl für das 25-Stunden-Isotop ist. Dies wird besonders durch dort zitierte bisher unveröffentlichte Versuche von Valley über das β -Linien-Spektrum der 25-Stunden-Aktivität nahegelegt. Der oben mit dem 30–60-Stunden-Hg besetzten Massenzahl 203 kann das 25-Stunden-Hg also nicht zugeordnet werden.

6. Das 48-Minuten- $\text{Au}^{200, 202}$.

Sherr, Bainbridge und Anderson²⁾ fanden bei der Bestrahlung von Quecksilber mit schnellen ($\text{Li} + d$)-Neutronen eine Gold-Aktivität von 48 ± 1 Minute Halbwertszeit. Wir hatten den Versuch mit gleichem Ergebnis durchgeführt. Da wegen der Vielzahl der Quecksilber-Isotope eine genauere Aussage über die zugehörige Massenzahl nicht möglich ist, haben wir das 48-Minuten-Au aus mit schnellen ($\text{Li} + d$)-Neutronen bestrahltem Thallium herzustellen versucht. Wir erhielten eine starke 48-Minuten-Aktivität von Gold, welche dem Prozeß $\text{TI}^{203, 205} (n, \alpha) \text{Au}^{200, 202}$ zuzuordnen ist. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Massenzahlen 200 und 202 wäre nur durch eine Bestrahlung von Platin mit α -Teilchen möglich, wobei als schwerste Masse nur Au^{201} und nicht mehr Au^{202} entstehen könnte.

Die β -Strahlung des 48-Minuten- $\text{Au}^{200, 202}$ ist nach Absorptionsversuchen sehr hart. Außerdem tritt eine mittelharte γ -Strahlung auf, deren Intensität einige Promille des Gesamteffektes (mit einem Al-Zähler) ausmacht. Sherr und Mitarbeiter finden ebenfalls eine recht hohe β -Grenze von 2,5 MeV. Außer dem 48-Minuten-Au erhielten wir bei Hg (n, p) nur einen einheitlichen Abfall mit 2,7 Tagen Halbwertszeit, der genau der bekannten 2,7-Tage-Aktivität des Goldisotops 198 entspricht. Sherr, Bainbridge und Anderson konnten daneben noch die dem Au-Isotop 199 zugeordnete Periode von 3,3 Tagen bei ihren entsprechenden Versuchen nachweisen. Daß wir diese Periode nicht fanden, ist aber nach den Ergebnissen von Sherr und Mitarbeitern nicht zu verwundern, weil die β -Strahlung des 3,3-Tage-

¹⁾ F. Mattauch u. S. Flügge, Kernphysikal. Tabellen, Berlin 1942. —

²⁾ R. Sherr, K. T. Bainbridge u. H. H. Anderson, Phys. Rev. 60, 473, 1941; 59, 937, 1941.

Körpers sehr viel weicher ist als die des 2,7-Tage-Körpers und weil daher selbst diese Autoren mit ihren gegenüber unseren nur halb so dickwandigen Zählvorrichtungen nur eine Verschiebung der resultierenden Halbwertszeit von 2,7 auf etwa 2,85 Tage beobachteten.

Zusammenfassung.

In Teil I wird berichtet über eine Untersuchung der künstlich radioaktiven Isotope von Blei:

Das 3,3-Stunden Pb^{209} entsteht durch die Prozesse $Bi^{209}(n, p) Pb^{209}$ und $Pb^{208}(n, \gamma) Pb^{209}$. Der Wirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen hat den kleinen Wert von 10^{-27} cm^2 . Außerdem findet eine starke Anlagerung schneller Neutronen statt. Die Maximalenergie der vom Pb^{209} ausgesandten Elektronen beträgt nach Absorptionsversuchen 750 keV. Eine γ -Strahlung war nicht nachweisbar.

Das 52-Stunden- Pb^{203} wurde hergestellt durch die Umwandlung $Pb^{204}(n, 2n) Pb^{203}$. Die Zuordnung der Massenzahl erfolgte durch einen Vergleich der Aktivität bei identischen Bestrahlungen von gewöhnlichem Blei, Uran- und Thorblei. Mit thermischen oder unverlangsamten Neutronen von $(Be + d)$ (E_{max} der Neutronen = 5,3 MeV) tritt das 52-Stunden-Pb nicht auf. Das 52-Stunden-Pb hat neben einer β -Strahlung eine starke γ -Strahlung. Die β -Strahlung besteht aus zwei β -Linien von 180 und 330 keV und sollte durch innere Umwandlung von zwei γ -Quanten von 270 und 420 keV entstehen. Die gemessene γ -Absorptionskurve ist mit diesen γ -Energien deutbar. Außerdem ist eine starke Röntgenstrahlung von rund 70 keV vorhanden, wie zu erwarten, wenn das Pb^{203} durch K-Einfang in das stabile Tl^{203} übergeht. Die γ -Energien von 270 und 420 keV entsprechen Anregungsniveaus des Tl^{203} .

Das 68-Minuten- Pb^{204} oder 205 ist herstellbar mit den unverlangsamten Neutronen von $(Li + d)$, dann aber auch von $(C + d)$, $(d + d)$ und $(Be + d)$. Durch vergleichende Bestrahlung von gewöhnlichem Blei, Uran- und Thorblei wurde gezeigt, daß Pb^{204} das Ausgangsisotop der zum 68-Minuten-Pb führenden Umwandlung ist. Ein $Pb^{206}(n, 2n) Pb^{205}$ (68-Minuten)-Prozeß konnte nicht nachgewiesen werden. Der Wirkungsquerschnitt für Anlagerung thermischer Neutronen an Pb^{204} ist kleiner als $7 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$. Es muß die Frage offengelassen werden, ob das 68-Minuten-Pb die Massenzahl 205 oder 204 hat. Es könnte gedeutet werden als K-Strahler Pb^{205} oder als ein isomeres Pb^{204} . Die β -Strahlung besteht aus wahrscheinlich mehreren β -Linien. Die Energie der härtesten Linie beträgt 750 keV. Die γ -Strahlung enthält sicher mehrere Linien, deren härteste eine Energie von 900 keV hat.

Die gemessene β -Linie von 750 keV kann durch innere Umwandlung der γ -Quanten von 900 keV gedeutet werden. Außerdem ist eine starke Röntgenstrahlung von rund 70 keV vorhanden. Ihre Zuordnung zu Thallium oder Blei und damit eine Entscheidung zwischen einem K -Strahler Pb^{205} oder einem isomeren Pb^{204} konnte nicht erfolgen.

Das von Waldmann und Collins durch Bestrahlung von Blei mit harten Röntgenstrahlen gefundene isomere Blei von 1,6 Minuten Halbwertszeit konnte bei Neutronenbestrahlung nicht nachgewiesen werden.

Ein 10,25-Minuten-Pb, über das Krishnan und Nahum berichteten, trat nicht auf.

Teil II enthält einige Angaben über die künstlich radioaktiven Isotope der Nachbarelemente von Blei.

Der Wirkungsquerschnitt von Bi^{209} für Anlagerung thermischer Neutronen beträgt rund 10^{-27} cm². Es findet auch eine Anlagerung schneller Neutronen statt.

Das 13-Tage-Tl²⁰² sendet neben einer starken Röntgenstrahlung von rund 70 keV γ -Quanten von 400 keV aus, welche durch ein Anregungsniveau des stabilen Hg²⁰² zu deuten sind.

Das 5,5-Minuten-Hg²⁰⁵ entsteht auch durch Tl²⁰⁵ (n, p) und Pb²⁰³ (n, α). Ein auch anderweitig gefundenes 30–60-Tage-Hg²⁰³ wurde aus Tl (n, p) gewonnen, wodurch seine Zuordnung zur Massenzahl 203 möglich ist.

Das 48-Minuten-Au^{200, 202} entsteht aus Tl^{205, 203} (n, α)- und auch aus Hg (n, p), hat also die Masse 200 oder 202.

Zu ganz besonderem Dank sind wir Herrn Prof. Hönigschmid für die Überlassung des Uran- und Thorblei verpflichtet, desgleichen Herrn Prof. Mattauch für seine Vermittlung. Herr Prof. Hahn und Herr Dr. Strassmann haben uns bei den chemischen Abtrennungen vielfach mit ihrem Rat unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten. Endlich möchten wir Herrn Mechanikermeister Geismann für die tadellose Durchführung aller mechanischen Arbeiten bestens danken.

Berlin-Dahlem, Max-Planck-Institut, März 1942.

Die Erzeugung des Schwerfeldes.

Von Ernst Reichenbächer in Königsberg.

(Eingegangen am 8. April 1942.)

Im Anschluß an die in einer früheren Arbeit¹⁾ niedergelegten Gedankengänge wird gezeigt, wie die Materie das Schwerfeld hervorbringt; die Materiedichte wird dabei nicht als Tensor eingeführt, sondern zunächst mit dem Skalar der Weltkrümmung gleichgesetzt, später endgültig aus dem Schwerpotential abgeleitet. Der Ansatz der Punktbevægung, die auf geodätischen Weltlinien erfolgen soll, wird der Forderung der Eichinvarianz angepaßt, infolgedessen die Definition der Schwerfeldstärke und der felderzeugenden Masse abgeändert. Als erste Annäherung wird natürlich das Newtonsche Gesetz, als zweite die von Einstein berechneten Effekte abgeleitet, die aber von den Einsteinschen Werten abweichen. Endlich werden die Abänderungen erörtert, die das Schwerfeld in unmittelbarer Nähe der anziehenden Massenteilchen durch die neue Theorie erfährt.

Einführung.

In meiner Arbeit: *Grundzüge zu einer Theorie der Materie*¹⁾ hatte ich zu zeigen versucht, wie die Materie den Bau der vierdimensionalen Raumzeitwelt verzerrt und damit die Wirkungen der sogenannten Schwerkraft hervorbringt. Der Gegensatz meiner Theorie zu den Ansätzen der Relativisten (Einstein, Schwarzschild u. a.) bestand darin, daß ich sie nicht auf spezielle Annahmen gründete, die doch immer willkürlich erscheinen müssen, auch wenn sie in dem Prinzip möglicher Einfachheit begründet sind (Verschwinden des Krümmungstensors oder Gleichsetzung dieses Tensors mit einem zu diesem Zweck eingeführten sogenannten Materietensor), sondern auf ein ganz allgemeines Wirkungsprinzip zurückführte, wobei die Durchrechnung schließlich eine Differentialgleichung²⁾ lieferte, aus der dann in erster Annäherung das Newtonsche Gesetz, in zweiter die Einstein-Effekte, allerdings in abgeänderter und nicht endgültig bestimmter Gestalt sich ergaben.

Der Grund dafür, daß ich damals die Rechnung an dieser Stelle abbrach, lag darin, daß ich nicht imstande war, durch eine passende Eichvorschrift von den entwickelten eichinvarianten Gleichungen zu endgültig bestimmten Formeln überzugehen, die einerseits dem in der Natur gegebenen Weltgeschehen, andererseits aber unserer an dies Geschehen herangetragenen Anschauungsweise entsprechen. Das soll nun in der folgenden Arbeit nachgeholt und die Theorie bis zu einem Punkte weitergeführt werden, wo

¹⁾ Grundzüge zu einer Theorie der Materie. ZS. f. Phys. 107, 285, 1937.

— ²⁾ Gleichung (29), a. a. O., S. 304.

ihre Anwendbarkeit auf die Erscheinungen der Schwere nicht mehr durch Unbestimmtheiten verschleiert wird, die bis auf einen ganz geringen Rest verschwinden.

I. Die eichinvarianten Differentialgleichungen des Schwerfeldes.

Die soeben angeführte Differentialgleichung (29) auf S. 304 der früheren Arbeit:

$$\frac{d^2 \lg \gamma}{d \varrho^2} = \gamma^2 \left\{ 3 + 4A + 2 \lg \left[B + b_- \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} - \sqrt{\left(B + b_- \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right)^2 - 4b_-^2 \gamma^2} \right] \right\},$$

die die durch den Ansatz für das LEQ. (Linienelementquadrat) des Zentralfeldes:

$$d s^2 = \gamma^2 (d \varrho^2 - c^2 d \tau^2) + \cos^2 \varphi (d \Phi^2 + d \Theta^2) \quad (1)$$

gegebenen eichinvarianten Veränderlichen γ und ϱ und die Integrationskonstanten A , B und b_- enthält, ist nicht die einfachste Form, in der die Beziehung zwischen den Veränderlichen γ und ϱ gegeben werden kann, was schon daraus hervorgeht, daß sie noch von der 2. Ordnung ist und doch schon drei willkürliche Konstanten enthält, die sich allerdings sehr einfach auf zwei zurückführen lassen: b_-/B , wofür in Gl. (30b) auf S. 304 die Bezeichnung $\frac{2}{3} \alpha$ eingeführt war, und $2A + \lg(2B)$. Sie ist nämlich eine Kombination einer Gleichung 2. Ordnung mit einer Integrationskonstanten und ihres Integrals, das natürlich dann zwei solcher Konstanten enthält:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \lg \gamma}{d \varrho^2} = 2 \gamma^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3 \alpha} - \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right) & \left[\left(\frac{2}{3 \alpha} + \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{\left(\frac{2}{3 \alpha} + \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right)^2 - 4 \gamma^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

und

$$\begin{aligned} 2 \lg \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{3 \alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} + \sqrt{\left(1 + \frac{3 \alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right)^2 - 9 \alpha^2 \gamma^2} \right] \right\} \\ = 2q - 1 - 2 \lg q - \frac{2}{9 \alpha^2 \gamma^2} \left(1 - \frac{3 \alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right) & \left[\left(1 + \frac{3 \alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{\left(1 + \frac{3 \alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d \varrho} \right)^2 - 9 \alpha^2 \gamma^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

wobei die Konstante $2A + \lg(2B)$ durch $-q + \lg q$ ersetzt ist. Durch Differentiation der Gleichung (2) erhält man die Gleichung (1) und durch Zusammenfassen beider Gleichungen die Gleichung (29) der früheren Arbeit.

1) Gleichung (17) a. a. O., S. 297.

Durch nochmaliges Differenzieren der Gleichung (1) und Ausscheiden der Integrationskonstanten α erhält man schließlich die konstantenlose Differentialgleichung 3. Ordnung:

$$\gamma^2 = \frac{d}{d\varrho} \sqrt{\left(\frac{d \lg \gamma}{d\varrho}\right)^2 - \frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2}} + \gamma^2. \quad (3)$$

Die Differentialgleichung 1. Ordnung (2) kann durch Ersatz von

$$1 + \frac{3\alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d\varrho} + \sqrt{\left(1 + \frac{3\alpha}{2} \frac{d \lg \gamma}{d\varrho}\right)^2 - 9\alpha^2 \gamma^2} \quad \text{durch} \quad \frac{2}{q} e^{\xi}$$

auf eine Quadratur zurückgeführt werden. Ersetzt man noch das Produkt αq durch κ , so erhält man beide Veränderliche γ und ϱ als Funktionen von ξ :

$$\varrho = \frac{3\kappa}{4} \int \frac{d\xi}{e^{\xi}(\xi - q) + q} \quad (4)$$

und

$$\gamma^2 = \frac{8}{9\kappa^2} e^{\xi} [e^{\xi}(\xi - q) + q], \quad (5)$$

so daß sich auch die einfache Gleichung

$$\gamma^2 d\varrho = \frac{2}{3\kappa} e^{\xi} d\xi \quad (6)$$

ergibt.

II. Die Einführung der Eichung.

Um von diesen abstrakten eichinvarianten Gleichungen zu konkreten Aussagen zu kommen, muß man eine Eichung einführen. Das hat man ja meistens so gemacht, daß man alle in der Welt gegebenen Längen mit einer Bezugslänge, nämlich der des Weltradius, verglichen hat, die sich ihrerseits als Quadratwurzel aus dem zwölffachen reziproken Wert des Krümmungsskalars der Raumzeitwelt ergibt. Man nahm dann diesen Weltradius als Standardmaß konstant an.

In einem kugelsymmetrischen Koordinatensystem mit dem LEQ.:

$$ds^2 = g_{11} dr^2 + r^2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2) - c^2 g_{44} dt^2 \quad (1)$$

erhält man für die skalare Weltkrümmung R den Ausdruck

$$R = \frac{2}{r^3} - \frac{1}{\sqrt{g_{11} g_{44}}} \frac{d}{dr} \left[\sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \left(\frac{d \lg g_{44}}{dr} - \frac{2}{r} \right) \right] - \frac{6}{r \sqrt{g_{11} g_{44}}} \frac{d}{dr} \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}}, \quad (2)$$

im isothermen System mit dem LEQ.:

$$ds^2 = \gamma_1 (d\varrho^2 - c^2 d\tau^2) + \gamma_2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2) = \gamma_2 [\gamma^2 (d\varrho^2 - c^2 d\tau^2) + \cos^2 \varphi (d\Phi^2 + d\Theta^2)] \quad (1')$$

wird R zu

$$R = \frac{2}{\gamma_2} \left(1 - \frac{1}{2\gamma^2} \frac{d^2 \lg \gamma^2}{d\varrho^2} \right) - \frac{6}{\sqrt{\gamma_2}} \cdot \frac{1}{\gamma_1} \frac{d^2 \sqrt{\gamma_2}}{d\varrho^2}. \quad (2')$$

Aber dieser Krümmungsskalar R hat nach Weyl kein Eichgewicht, d. h. er multipliziert sich bei Abänderung der Eichung, d. h. bei Multiplikation von ds^2 mit einem Umeichungsfaktor, nicht mit einer Potenz dieses Faktors. Diese Eigenschaft erhält er erst, wenn er durch einen Ausdruck von der Gestalt $-\frac{6}{\sqrt{P}} \text{Div Grad } \sqrt{P}$ ergänzt wird, wo P selbst ein Skalar vom Eichgewicht -1 ist, d. h. sich mit der negativen ersten Potenz des Umeichungsfaktors multipliziert. Es ist also $S = R - \frac{6}{\sqrt{P}} \text{Div Grad } \sqrt{P}$ eine solche eichkontravariante Größe, die sich ebenfalls um die -1 . Potenz des Umeichungsfaktors vermehrt. Da wir aber (außer in dem ersten Summanden von R , nämlich

$$\frac{2}{\gamma_2} \left(1 - \frac{1}{2\gamma^2} \frac{d^2 \lg \gamma^2}{d\varrho^2} \right),$$

der aber keine physikalische Deutung zuläßt) keine solche eichkontravariante Größe P besitzen, bleibt nichts weiter übrig, als P mit S selbst gleichzusetzen, d. h. die eichkontravariante Weltkrümmung S durch die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} S - R + \frac{6}{\sqrt{S}} \text{Div Grad } \sqrt{S} \\ = S - R + \frac{6}{r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}} S} \frac{d}{dr} \left(r^2 \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{d\sqrt{S}}{dr} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

zu definieren, die leider nicht nur von der 2. Ordnung, sondern auch vom 3. Grade ist, wenn \sqrt{S} als die unbekannte Veränderliche angesehen wird.

In isothermen Koordinaten erhält man

$$S - R + \frac{6}{\gamma_1 \gamma_2 \sqrt{S}} \frac{d}{d\varrho} \left(\gamma_2 \frac{d\sqrt{S}}{d\varrho} \right) = 0. \quad (3')$$

Führt man in diese Gleichung den Wert von R aus (2') ein, so erhält man nach einigen Umformungen eine Fassung, in der nur eichinvariante Größen auftreten:

$$\sqrt{\gamma_2} S^3 - \left(2 - \frac{1}{\gamma^2} \frac{d^2 \lg \gamma^2}{d\varrho^2} \right) \sqrt{\gamma_2} S + \frac{6}{\gamma^2} \frac{d^2 \sqrt{\gamma_2} S}{d\varrho^2} = 0. \quad (3'')$$

In diese Gleichung kann man endlich aus (14) und (15) die Hilfsgröße ξ als unabhängige Veränderliche einführen:

$$\sqrt{\gamma_2} S^3 + 4(\xi + 1 - q) \sqrt{\gamma_2} S + 12 e^{-\xi} \frac{d}{d\xi} \left\{ [e^\xi (\xi - q) + q] \frac{d\sqrt{\gamma_2} S}{d\xi} \right\} = 0. \quad (3''')$$

Aus dieser Gleichung kann die eichinvariante Größe $\sqrt{\gamma_2} S$, die bis auf den Faktor $\sqrt{12}$ das Verhältnis des Abstandes $r = \sqrt{\gamma_2}$ des Aufpunktes vom Zentrum zu dem Weltradius darstellt, als Funktion der ebenfalls eichinvarianten Größe ξ berechnet werden, deren Definition durch die Gleichung (I, 6) gegeben ist.

Dabei ist es für das Naturgeschehen selbstverständlich gleichgültig, wie wir in diese Gleichungen eine unserer Anschauungsweise angepaßte Eichung einführen; wir können die eichkontravariante Krümmung S als konstant voraussetzen, wodurch auch die Riemannsche Krümmung R konstant wird; aber irgendeine andere Eichung wird an dem Weltgeschehen selbst nichts ändern; die Gleichungen bleiben nach wie vor zu dessen Beschreibung geeignet.

Nun hat die Eichung auf Konstanz der Weltkrümmung die unangenehme Folge, daß die Abhängigkeit des Zentralabstandes $r = \sqrt{\gamma_2}$ von ξ durch die komplizierte Differentialgleichung (II, 3''') gegeben ist. Ist diese erst gelöst, so kennt man natürlich auch umgekehrt die Abhängigkeit der Hilfsgröße ξ von r und kann dann aus den Gleichungen (I, 5) und (I, 6) die Fundamentalkomponenten g_{44} und g_{11} als Funktionen von r ausdrücken, wodurch das Feld beschrieben ist und sich alle Folgerungen berechnen lassen; denn es ist.

$$\gamma^2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{g_{44}}{r^2} \quad \text{und} \quad \gamma^2 d\rho = \frac{g_{44}}{r^2} \sqrt{\frac{g_{11}}{g_{44}}} dr = \frac{\sqrt{g_{11} g_{44}}}{r^3} dr.$$

Gerade diese letzte Gleichung weist aber auf eine andere Möglichkeit der Eichung hin, die die Rechnung sehr erleichtert und unserer Anschauungsweise mindestens ebenso angepaßt ist wie das Konstantsetzen der Weltkrümmung. Diese Eichung besteht darin, das Produkt der beiden Fundamentalkomponenten $g_{11} g_{44}$ gleich 1 zu setzen. Das ist z. B. auch im Schwarzschildschen Ansatz für das kugelsymmetrische Feld der Fall, auch die de Sitter-Welt wird so beschrieben, wenn man sie als stationär, also zeitunabhängig auffaßt, und schließlich ist das gleiche in jedem bewegten Bezugssystem der Minkowski-Welt der Fall. Gerade dieser Ansatz gibt uns die Möglichkeit, die Erscheinungen als Bewegungseffekte zu deuten, wie es insbesondere für die Ergebnisse zutrifft, die sich aus unseren Gleichungen für die Nachbarschaft des äußeren Weltsaumes herausstellen.

Wir wollen also, um zur Lösung der Aufgabe zu kommen, diese Eichung auf $g_{11} g_{44} = 1$ benutzen, dürfen aber nicht übersehen, daß dann die Weltkrümmung nicht mehr konstant wird, und müssen dem überall Rechnung tragen, wo es erforderlich ist, um nicht zu falschen Ergebnissen zu kommen;

das wird insbesondere bei der Ableitung der Punktbewegung im Schwerfeldes nötig sein.

Es besteht noch ein weiterer Vorteil: in der Nähe des Zentrums kann die abhängige Veränderliche $\sqrt{\gamma_2 S}$ auch negative Werte annehmen, nachdem sie durch 0 hindurchgegangen ist. Setzt man nun S als konstant voraus, so bleibt nichts übrig, als auch negative r zuzulassen, oder, wenn man das Vorzeichen der Quadratwurzel ändert, r nach dem Durchgang durch 0 wieder Werte durchlaufen zu lassen, die diese Größe bereits einmal angenommen hatte. Beides ist gleichermaßen unanschaulich. Definiert man aber r durch die Eichung $g_{11} g_{44} = 1$, so steht dem nichts im Wege, die Wurzel aus der Weltkrümmung auch negative Werte annehmen zu lassen, nachdem sie in einem gewissen Zentralabstand einmal 0 geworden war.

III. Die Durchführung der Eichung $g_{11} g_{44} = 1$.

Mit der vorgeschlagenen Eichung $g_{11} g_{44} = 1$ wird die letzte Integration, die der Gleichung (I, 6), sehr leicht, da diese zu

$$\frac{\sqrt{g_{11} g_{44}}}{r^3} dr = \frac{2}{3\kappa} e^{\xi} d\xi, \quad (1)$$

also nach Integration zu

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{3\kappa} (1 + h - e^{\xi}) \quad \text{oder} \quad r = \frac{3\kappa}{2(1 + h - e^{\xi})} \quad (1')$$

wird. Der Ordnungszahl 3 der Differentialgleichung (I, 3) zufolge haben wir demnach im ganzen drei Integrationskonstanten κ , q und h erhalten. Zwei davon, κ und h , lassen eine anschauliche Deutung durch die Zentralabstände r_{\max} und r_{\min} des äußeren und des inneren Weltsaumes zu. Nach Gl. (I, 5) wird nämlich γ^2 und damit g_{44} gleich 0 sowohl für $\xi = 0$ wie für $\xi = -\infty$. Der Wertebereich $0 \geq \xi \geq -\infty$ stellt demnach einen durch die Natur gegebenen mit natürlichen Grenzen dar; insbesondere ist das für $\xi = 0$ der Fall, wenn $q > 1$ ist. Dann würde für kleine positive ξ g_{44} negativ, was selbstverständlich keine Deutung zuläßt. Für einen positiven Wert q von ξ wird $e^{\xi}(\xi - q) + q$ wieder 0, also auch γ^2 und g_{44} , um dann immer positiv zu bleiben und schließlich ins Unendliche zu gehen. Diese beiden erlaubten Bereiche für ξ sind also durch einen verbotenen getrennt, so daß kein Teilchen aus einem dieser Bereiche in den anderen gelangen kann. Das ist für $q = 1$ nicht mehr der Fall, da jetzt $q = 0$ wird und das verbotene Gebiet verschwindet; hier ist also der Wert $\xi = 0$ keine unübersteigbare Grenze mehr. Ist $q < 1$, so wird $q < 0$, und wir haben wieder zwei erlaubte Bereiche, in denen $g_{44} > 0$ wird: $q \geq \xi \geq -\infty$ und $0 \geq \xi \geq 0$. Da dieser

Fall sich durch eine einfache Transformation, die allerdings auch den Wert der Konstanten κ ändert, sich auf den ersten, $q > 1$, zurückführen läßt, möge er unberücksichtigt bleiben.

Der Zentralabstand r ändert sich, wenn ξ von $-\infty$ bis 0 wächst, von $\frac{3\kappa}{2(1+h)}$ bis $\frac{3\kappa}{2h}$: für positive ξ oberhalb von $\lg(1+h)$ wird r negativ. Deshalb soll es dem Massenpunkt verboten sein, in das Gebiet der positiven zu gelangen. Das wird nur dann sicher erreicht, wenn q von 1 verschieden ist. Die beiden soeben für r angegebenen Grenzwerte sind dann die Zentralabstände r_{\min} und r_{\max} der beiden Weltsäume:

$$r_{\min} = \frac{3\kappa}{2(1+h)}, \quad r_{\max} = \frac{3\kappa}{2h}, \quad (2)$$

woraus

$$\frac{h}{1+h} = \frac{r_{\min}}{r_{\max}} \quad (3)$$

folgt. Wegen der ungeheuren Kleinheit dieses Verhältnisses muß natürlich auch h sehr klein sein. Wird $h=0$, so wächst r_{\max} ins Unendliche; der äußere Weltsaum verschwindet; dagegen wird dann $r_{\min} = \frac{3\kappa}{2}$ und würde erst verschwinden, wenn $\kappa=0$ gesetzt würde.

Damit haben κ und h eine anschauliche Deutung erfahren; für q ist das jetzt noch nicht möglich; an späterer Stelle wird sich herausstellen, daß sich die dimensionslose Größe q als Eigenwert der Differentialgleichung (II, 3'') von der ebenfalls dimensionslosen Größe h abhängig erweist. Hier möge nur soviel gesagt werden, daß für $h=0$ q den Wert 1 annimmt. Weil dann aber ein Überschreiten des Grenzwertes $\xi=0$, für den wegen $h=0$ r_{\max} unendlich würde, an sich möglich wäre, glaube ich, daß dieser Fall der unendlich großen Welt nicht verwirklicht sein kann. Im übrigen wird dieser Fall, da ja q und h nicht festgelegt sind, im folgenden immer mitbehandelt und erweist sich als Grenzfall für die Rechnung von großem Vorteil.

Da $e^{\xi} = 1 + h - \frac{3\kappa}{2r} = 1 + \frac{3\kappa}{2r_{\max}} - \frac{3\kappa}{2r}$ nach Gl. (1') wird, erhält man nach (I, 5)

$$g_{44} = \gamma_2 \gamma^2 = \frac{8r^3}{9\kappa^3} e^{\xi} [e^{\xi} (\xi - q) + q]:$$

$$g_{44} = \frac{8r^3}{9\kappa^3} \left\{ \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right)^2 \left[\lg \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right) - q \right] + q \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right) \right\} \quad (4)$$

oder auch

$$g_{44} = \frac{8r^3}{9\kappa^3} \left\{ \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right)^2 \lg \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right) - q \left(h - \frac{3\kappa}{2r}\right) \left(1 + h - \frac{3\kappa}{2r}\right) \right\}. \quad (4')$$

Die andere Fundamentalkomponente g_{11} ist natürlich der reziproke Wert $1/g_{44}$.

Entwickelt man den Logarithmus in eine Reihe fallender Potenzen von r , so erhält man

$$g_{44} = \frac{8(1+h)}{9\kappa^2} [(1+h) \lg(1+h) - qh] r^2 - \\ - \frac{4}{3\kappa} \{ (1+h)[1+2\lg(1+h)] - q(1+2h) \} r + [3+2\lg(1+h) - 2q] - \\ - \sum_1^{\infty} \frac{4}{n(n+1)(n+2)} \left[\frac{3\kappa}{2(1+h)r} \right]^n. \quad (4'')$$

Für $h=0$ fallen die ersten beiden Glieder weg, weil $q=1$ wird, und man erhält

$$g_{44} = 1 - \sum_1^{\infty} \frac{4}{n(n+1)(n+2)} \left(\frac{3\kappa}{2r} \right)^n. \quad (4''')$$

In diesem Grenzfall der unendlichen Welt wird also g_{44} nicht bei wachsendem r nach Überschreiten eines Maximums wieder abnehmen, sondern sich der Grenze 1 für unendliches r nähern. Das rührt daher, daß zwar γ^2 für $\xi=0$ verschwindet, aber r^2 unendlich wird.

Aus g_{44} kann man die Riemannsche Krümmung R nach der Formel (II, 2) berechnen, die für unsere Eichung $g_{11}g_{44}=1$ überraschend einfach wird:

$$R = \frac{2}{r^2} - \frac{d}{dr} \left(\frac{dg_{44}}{dr} - \frac{2}{r} g_{44} \right) - \frac{6}{r} \frac{dg_{44}}{dr},$$

was sich in

$$R = \frac{1}{r^2} \frac{d^2 r^2 (1 - g_{44})}{dr^2} \quad (5)$$

zusammenziehen läßt. Durch Einsetzen des Wertes von g_{44} erhält man daraus

$$R = \frac{2}{r^2} - \frac{8}{3\kappa^2} \left\{ \left[4(1+h)^2 - 6(1+h) \frac{\kappa}{r} + \frac{3}{2} \frac{\kappa^2}{r^2} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[\lg(1+h - \frac{3\kappa}{2r}) - q \right] + 4 \left(q + \frac{3\kappa}{4r} \right) \left(1+h - \frac{3\kappa}{4r} \right) \right\} \quad (6)$$

oder

$$R = - \frac{32(1+h)}{3\kappa^2} [(1+h) \lg(1+h) - qh] + \frac{8}{\kappa r} \times \\ \times \{ (1+h)[1+2\lg(1+h)] - q(1+2h) \} - \frac{4}{r^2} [1 + \lg(1+h) - q] + \\ + \sum_3^{\infty} \frac{4(n-1)(n-2)}{n(n+1)(n+2)} \left[\frac{3\kappa}{2(1+h)r} \right]^n \cdot \frac{1}{r^2}. \quad (6')$$

Für $h = 0$, $q = 1$ fallen wieder die ersten Glieder fort, und es wird in diesem Falle

$$R = \sum_3^{\infty} \frac{4(n-1)(n-2)}{n(n+1)(n+2)} \left(\frac{3\kappa}{2r}\right)^n \cdot \frac{1}{r^2} \quad (6'')$$

Es verschwindet also die Krümmung in dieser unendlichen, durch das Zentralfeld einer anziehenden Masse verzerrten Minkowski-Welt nicht, geht aber mit wachsendem r sehr stark gegen 0, nämlich mit r^{-5} .

Aus der Gleichung (6) erhält man am äußeren Weltsaum, also für $r = r_{\max}$ als Wert der Riemannschen Krümmung

$$R_{(r=r_{\max})} = \frac{16}{9\kappa^2} (q-1)h(3+h) = \frac{4}{r_{\max}^2} \frac{q-1}{h} (3+h),$$

was für $h = 0$ in den für die de Sitter-Welt überall geltenden Wert $12/r_{\max}^2$ übergeht, wenn $\lim_{h \rightarrow 0} (q-1)/h = 1$ gesetzt wird, was ein Grund für diese Annahme ist. Weiter ist

$$\left(\frac{dR}{dr}\right)_{r=r_{\max}} = \frac{4}{hr_{\max}^3} [q(3+4h) - (3+7h+h^2)].$$

Von diesem Werte $\frac{4}{r_{\max}^3} \frac{q-1}{h} (3+h)$ ausgehend, sinkt, wenn $q > (3+7h+h^2)/(3+4h)$ ist, zunächst mit abnehmendem r auch R , erreicht dann ein Minimum und geht schließlich am inneren Feldsaum, also für $r = r_{\min}$, wegen des Logarithmus ins Unendliche; letzteres gilt auch für den Fall $h = 0$, $q = 1$. Der Verlauf der Funktion R ist also dem der Funktion g_{44} entgegengesetzt, die (außer für $h = 0$, $q = 1$) an beiden Weltsäumen 0 wird und durch ein Maximum geht.

IV. Der Riemannsche Krümmungsskalar als Massendichte.

Der Verlauf der Funktion R in Abhängigkeit von r , der in einem schließlich unendlich hohen Anstieg am inneren Feldsaum und, wenigstens wenn $q > (3+7h+h^2)/(3+4h)$ ist, in einem schwachen Anstieg auch am äußeren Feldsaum besteht, legt die physikalische Deutung des Riemannschen Krümmungsskalars als Dichte der felderzeugenden Masse nahe; denn diese Masse ist natürlich auch in erster Linie am inneren Feldsaum konzentriert; aber nach unserer jetzigen Kenntnis tritt hierzu im endlichen Weltraum eine Massenverdichtung am äußeren Feldsaum, ein Massen-

horizont; dieser bewirkt durch seine Anziehung nach außen sowohl die Flucht als auch die Gestaltung der Spiralnebel.

Weil aber auch in der endlichen, aber materielosen Welt de Sitters der Krümmungsskalar R überall von 0 verschieden ist, ist es nicht angängig, R selbst mit der Massendichte gleichzusetzen, sondern diese ist gleich dem Überschuß, den der Skalar R in einer mit Materie erfüllten Welt gegenüber der materielosen de Sitter-Welt, also gegenüber dem für diese geltenden konstanten Wert $12/r_{max}^2$ besitzt. Bei dieser Definition muß man dann allerdings in Kauf nehmen, daß in einem weit ausgedehnten Teil des Gebietes zwischen innerem und äußerem Feldsaum eine negative Dichte der felderzeugenden Masse herauskommt, was man umgehen könnte, wenn man sie als Überschuß gegen ihren eigenen Minimalwert oder einen noch kleineren Wert definierte. Doch widerspricht die Annahme einer solchen negativen Dichte nicht der physikalischen Erfahrung, da ja die Schwerewirkung in einer Flucht der schweren Massen aus diesem Zwischengebiet entweder nach innen oder nach außen besteht. Es kommt ja hier nicht auf den Absolutwert der Massendichte, sondern nur auf ihre Differenz an zwei verschiedenen Punkten an. In einer unendlichen Welt wird allerdings die oben definierte Dichte nirgends negativ.

Die Gesamtmasse wird dann als über den ganzen Weltraum erstrecktes Integral des Überschusses des Krümmungsskalars R über den in der de Sitter-Welt geltenden konstanten Wert $12/r_{max}^2$ berechnet, genauer gesagt als zeitliche Ableitung des über die Raumzeitwelt erstreckten Integrals. Der Unterschied zwischen diesen beiden Fassungen besteht natürlich in der Determinante G des Fundamentaltensors, deren Quadratwurzel in den Integranden eingeht und die in einem rein räumlichen Integral (in dem hier benutzten orthogonalen Koordinatensystem) aus dem Produkt der räumlichen Komponenten g_{11} , g_{22} und g_{33} besteht, während in dem raumzeitlichen Integral noch die zeitliche Komponente g_{44} hinzutritt. Da nun der Skalar R sich auf die *Raumzeitwelt* bezieht, ist die Auffassung der Gesamtmasse als zeitliche Ableitung des *Raumzeitintegrals* die gegebene. Es wird also diese Masse \mathfrak{M} definiert:

$$\mathfrak{M} = 4\pi \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}} \left(R - \frac{12}{r_{max}^2} \right) dr, \quad (1)$$

wobei die Integrationen über die Polarwinkel gleich ausgeführt sind. Wegen $g_{11} g_{44} = 1$ und

$$R = \frac{1}{r^2} \frac{d^2 r^2 (1 - g_{44})}{dr^2}$$

erhält man

$$\mathfrak{M} = 4\pi \left| \frac{d}{dr} [r^2 (1 - g_{44})] \right|_{r_{\min}}^{r_{\max}} - 16\pi r_{\max}. \quad (2)$$

(Das Integral über die de Sitter-Welt fängt natürlich bei $r_{\min} = 0$ an.) Durch Einsetzen der Werte von $\frac{d}{dr} [r^2 (1 - g_{44})]$ am äußeren und inneren Feldsaum erhält man:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= \frac{8\pi r_{\max}}{h(1+h)^2} (q-1-h) [h^2 + (1+h)^2] \\ &= \frac{12\pi\kappa}{h^2(1+h)^2} (q-1-h) [h^2 + (1+h)^2]. \end{aligned} \quad (3)$$

Legt man die durch ein Zentralfeld verzerrte Minkowski-Welt zugrunde, so ist r_{\max} durch ∞ zu ersetzen; man erhält mit Benutzung der Gl. (III, 6''):

$$\mathfrak{M} = \frac{8}{3} \pi r_{\min} = 4\pi\kappa. \quad (4)$$

Man darf aber aus dem Vergleich der beiden Gleichungen (3) und (4) nicht den Schluß ziehen, daß

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{q-1-h}{h^2} = \frac{1}{3}$$

gesetzt werden müßte. Bei der Ausrechnung der Gleichung (4) ist ja davon abgesehen, daß die Berechnung der Masse des Horizontes trotz der dort verschwindenden Massendichte wegen der unendlichen Ausdehnung des Raumes einen Beitrag geben könnte, wie es tatsächlich der Fall ist, wenn man in der Gleichung (3) zur Grenze $h=0$, $q=1$ geht. Dieser Beitrag ist sogar unendlich groß und muß es werden, um das subtraktive Glied $-16\pi r_{\max}$ auszugleichen.

Wir werden später einen anderen Wert für die felderzeugende Masse und ihre Dichte aus den Schwerewirkungen errechnen, was schon deshalb verständlich ist, weil bei den Berechnungen des vorliegenden Abschnittes drei Wirkungen sich überlagern: die Anziehung des Zentrums, die entgegengesetzte des Horizontes und die Abstoßung aus dem Zwischengebiet heraus wegen dessen negativer Massendichte. Von diesen deckt sich nur die erste mit der Newtonschen Schwere. Deshalb soll die in diesem Abschnitt gegebene Definition der Massendichte und infolgedessen auch der Gesamtmasse nur als vorläufige Orientierung gelten, um später durch eine endgültige Fassung ersetzt zu werden. Weil beide Fassungen qualitativ weitgehend übereinstimmen, habe ich auf die vorläufige wegen ihrer Anschaulichkeit nicht verzichtet.

V. Die Punktbewegung im Schwerfeld.

Der Ersatz der Riemannschen Krümmung durch eine andere Größe machte sich deshalb nötig, weil sie nicht eichinvariant ist. Dieser Mangel greift ziemlich tief in die bisherige Theorie der Schwere ein, denn auch das Einsteinsche Prinzip der geodätischen Weltlinie für die Punktbewegung im Schwerfeld läßt sich in seiner einfachen Gestalt nicht halten, wenn man bedenkt, daß eine Länge keinen absoluten Sinn besitzt, sondern nur ihr Verhältnis zu einer irgendwie zu definierenden Normallänge; daher ist auch nicht das Linienelement ds allein in das Variationsprinzip einzuführen, sondern eben sein Verhältnis zu der genannten Normallänge, das sich durch $\sqrt{E} ds$ ausdrückt, wo E eine Eichfunktion ist, die sich im umgekehrten Verhältnis zu dem LEQ. ds^2 oder auch zu den Fundamental-komponenten $g_{\mu\nu}$, also kontravariant, ändert. Bekanntlich benutzt man als Normallänge den Weltradius und richtet die Eichung aller Längen usw. so ein, daß dieser konstant ausfällt. Da wir aber eine andere Eichung vorgenommen haben, nach der das Produkt $g_{11} g_{44} = 1$ wird, können wir keine Konstanz des Weltradius erwarten. Trotzdem kann an jedem Ort irgendeine dort befindliche Länge oder andere physikalische Größe mit dem an diesem Ort geltenden Wert des Weltradius verglichen und auf ihn bezogen werden. Nenne ich diesen Weltradius \mathfrak{R} , so wäre also $\sqrt{E} = 1/\mathfrak{R}$ zu setzen. Nun hängt der Radius \mathfrak{R} mit der Weltkrümmung S durch die Gleichung $S = 12/\mathfrak{R}^2$ zusammen und ist mit ihr zugleich veränderlich oder konstant; demnach wäre $E = S/12$. Es ist aber selbstverständlich möglich, diese Eichfunktion E , die demnach die reziproke Dimension einer Fläche hätte, durch Multiplikation mit einer überall konstanten Fläche zu einer dimensionslosen Größe zu machen; als solcher Faktor bietet sich am besten das Quadrat des Weltradius r_{max} dar, der in der durch die Schwere verzerrten Welt der gleiche ist wie in der unverzerrten de Sitter-Welt. Es ist also

$$E = \frac{S}{12} r_{max}^2 = \frac{S}{S_0}, \quad (1)$$

wobei

$$S_0 = \frac{12}{r_{max}^2} \quad (2)$$

die konstante Krümmung der de Sitter-Welt ist.

Die derart definierte Eichfunktion hat den Vorteil, daß sie sich in weit ausgedehnten Gebieten, in denen die Krümmung nur geringe Werte besitzt, von 1 wenig unterscheiden wird, so daß die Einführung dieser Funktion in die Gleichung für die Punktbewegung nicht allzuviel ändern wird; es muß

jedoch von vornherein damit gerechnet werden, daß sich diese Änderung immerhin verhältnismäßig ebenso eingreifend auswirken wird, wie der Ersatz der Minkowskischen Fundamentalkomponenten durch die von Einstein oder Schwarzschild.

Endlich sei auch noch bemerkt, daß es möglich ist, die durch die Gleichung (1) definierte Eichfunktion E auch auf die unendlich ausgedehnte Welt zu übertragen, obwohl in dieser S_0 und auch S verschwinden; aber ihr Quotient bleibt endlich, und es ist möglich, im Übergang von der endlichen zur unendlichen Welt diesen Quotienten eindeutig zu definieren.

Nun führt die Annahme des LEQ. $ds^2 = g_{11} dr^2 + r^2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2) - c^2 g_{44} dt^2$ bei der belanglosen Voraussetzung $d\Theta = 0$ zu folgenden beiden Gleichungen der geodätischen Weltlinie

$$r^2 \frac{d\varphi}{ds} = -iB \quad (3)$$

und

$$g_{44} \frac{dt}{ds} = -i \frac{C}{c} \quad (4)$$

(Flächen- und Energiesatz), woraus die Gleichung für die Bahn

$$1 = -B^2 g_{11} \left(\frac{d \frac{1}{r}}{d\varphi} \right)^2 - \frac{B^2}{r^2} + \frac{C^2}{g_{44}} \quad (5)$$

und die Gleichung für die radiale Geschwindigkeit

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{c^2}{C^2} g_{11}^2 \left(\frac{C^2}{g_{44}} - \frac{B^2}{r^2} - 1 \right) \quad (6)$$

sich ergeben. Ersetzt man nun ds durch $\sqrt{E} ds$, so kann man dem Rechnungstragen dadurch, daß man die Konstanten B und C durch die (nunmehr veränderlichen) Werte B/\sqrt{E} und C/\sqrt{E} ersetzt. Dann nehmen die Gleichungen (5) und (6) die Gestalt an:

$$E = -B^2 g_{11} \left(\frac{d \frac{1}{r}}{d\varphi} \right)^2 - \frac{B^2}{r^2} + \frac{C^2}{g_{44}} \quad (5')$$

und

$$\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{c^2}{C^2} g_{11}^2 \left(\frac{C^2}{g_{44}} - \frac{B^2}{r^2} - E \right). \quad (6')$$

Für $g_{11} = \frac{1}{g_{44}}$ erhält man hieraus

$$E g_{44} = -B^2 \left(\frac{d \frac{1}{r}}{d\varphi} \right)^2 - \frac{B^2}{r^2} g_{44} + C^2, \quad (5'')$$

und

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{c^2}{C^2} g_{44}^2 \left(C^2 - \frac{B^2}{r^2} g_{44} - E g_{44} \right). \quad (6'')$$

Aus der Gleichung (6') folgt durch Differentiation:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{2 C^2} \frac{d}{dr} \left[\frac{g_{44}^2}{g_{11}} \left(\frac{C^2}{g_{44}} - \frac{B^2}{r^2} - E \right) \right], \quad (7)$$

und für $g_{11} = \frac{1}{g_{44}}$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{2 C^2} \frac{d}{dr} \left[g_{44}^2 \left(C^2 - \frac{B^2}{r^2} g_{44} - E g_{44} \right) \right]. \quad (7')$$

In diesem Ausdruck für die Beschleunigung, die man auch als Schwerfeldstärke bezeichnen kann, interessiert besonders der Fall $B = 0$, in dem die seitliche Bewegung fehlt, diese also allein in der Richtung auf das Zentrum hin oder von ihm fort stattfindet:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{2 C^2} \frac{d}{dr} [g_{44}^2 (C^2 - E g_{44})]. \quad (7'')$$

Wie man sieht, ist diese Feldstärke von der Annahme für die Konstante C stark abhängig und demnach nicht nur durch die Angabe des Aufpunktes bestimmt; hierin äußert sich eben das Wesen der Schwere als einer Scheinkraft. Sie ist für eine den Aufpunkt durchlaufende Masse anders als für eine ruhende. Für eine solche wird die „Ruhefeldstärke“ durch $C^2 = E g_{44}$ bestimmt, da dann nach (6'') $dr/dt = 0$ wird. Dann ist aber

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{c^2 g_{44}^2}{2 C^2} \frac{d(E g_{44})}{dr} = - \frac{c^2 g_{44}}{2 E} \frac{d(E g_{44})}{dr}. \quad (7''')$$

Eine einfachere Abhängigkeit erhält man, wenn man auf isotherme Koordinaten umrechnet; die Gleichung (6) nimmt dann die Gestalt an

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)^2 = \frac{g_{11}}{g_{44}} \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{c^2}{C^2} \left(C^2 - \frac{B^2}{r^2} g_{44} - E g_{44} \right) = c^2 - \frac{c^2}{C^2} E g_{44} \text{ für } B = 0. \quad (8)$$

Für $g_{11} g_{44} = 1$ ist $(d\rho/dt)^2$ bis auf den Faktor C^{-2} gleich

$$\left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2 = \frac{c^2}{g_{11}} \left(\frac{C^2}{g_{44}} - \frac{B^2}{r^2} - E \right) = c^2 \left(C^2 - \frac{B^2}{r^2} g_{44} - E g_{44} \right), \quad (8')$$

wobei $ds = i c \cdot d\tau$ in

$$\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \cdot \left(\frac{dt}{ds}\right)^2 = - \frac{C^2}{c^2 g_{44}^2} \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = - \frac{1}{g_{11}} \left(\frac{C^2}{g_{44}} - \frac{B^2}{r^2} - E \right) \quad (8'')$$

gesetzt wird. Es ist aber zu beachten, daß die Gleichung (8'') nicht eich-invariant ist. Deshalb möchte ich die Fassung (8) trotz des Faktors C^{-2} vorziehen. Aus ihr folgt

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \varrho}{dt^2} &= -\frac{c^2}{2C^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\frac{B^2}{r^2} g_{44} + E g_{44} \right) \\ &= -\frac{c^2}{2C^2} \frac{d(E g_{44})}{d\varrho} \text{ (für } B = 0) = -\frac{c^2}{2C^2} \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{d(E g_{44})}{dr}. \end{aligned} \quad (9)$$

In einem solchen System kann man demnach $c^2 \cdot E g_{44} / 2 C^2$ als Schwerepotential ansehen; dieses und die Feldstärke erweisen sich also auch in dieser Fassung noch von dem Ansatz für die Konstante C abhängig, der für ruhende und für bewegte Körper anders ausfällt; ganz verleugnet sich eben das Wesen der Schwere als Scheinkraft nicht. Für ruhende Körper kann man $C^2 = E g_{44}$ setzen; diese „Ruhefeldstärke“ könnte also in der Form

$$\frac{d^2 \varrho}{dt^2} = -c^2 \frac{d \lg \sqrt{E g_{44}}}{d\varrho} = -c^2 \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{d \lg \sqrt{E g_{44}}}{dr} \quad (9')$$

geschrieben werden. Diese Gleichung gibt zwar die Ortsabhängigkeit dieser Ruhefeldstärke für alle im Felde ruhenden und der Schwere unterworfenen Massen wieder; für einen und denselben Körper aber, der von der Schwere in Bewegung gesetzt wird, gilt die Gleichung (9). Um zu einem von C unabhängigen Ausdruck für das Schwerepotential zu gelangen, wähle man für C einen mittleren, den tatsächlichen Verhältnissen angepaßten Wert. Als solcher bietet sich der Wert 1 dar, da, wie gesagt, $C^2 = E g_{44}$ im Umkehrpunkt ist, wo die bewegte Masse zur Ruhe kommt oder in Ruhe gewesen war; im weitaus größten Teile des Feldes aber unterscheiden sich E und g kaum von 1. So kann man also $\frac{c^2}{2} E g_{44}$ als Schwerepotential ansetzen.

VI. Die Berechnung der Eichfunktion E .

Da demnach $\frac{1}{2} c^2 \cdot E g_{44}$ als Schwerepotential statt $\frac{1}{2} c^2 \cdot g_{44}$ anzusehen ist, macht sich die Berechnung der Eichfunktion E nötig, wenn man zu Aussagen der Theorie über die Schwereerscheinungen kommen will. Das wäre natürlich nicht nötig gewesen, wenn man $E = 1$ gesetzt, d. h. eben auf konstanten Weltradius geeicht hätte; dann hätte man aber nicht $g_{11} g_{44} = 1$ setzen dürfen und nicht den Zentralabstand r in so einfacher Weise auf die Hilfsveränderliche ξ zurückführen können, wie es im Abschnitt III geschehen ist, sondern hätte ihn aus der Differentialgleichung (II, 3''') berechnen müssen, in die S als konstante Größe einzuführen gewesen wäre.

Die damals beiseitegeschobene schwierige Berechnung der Differentialgleichung erweist sich nun doch als nötig, da eben der in der Natur gegebene Zusammenhang nicht wegekalkuliert werden kann; sie erweist sich aber jetzt leichter als an jener Stelle, da wir mit der durch die Eichung $g_{11} g_{44} = 1$ möglich gewordenen Berechnung von r als Funktion von ξ gewissermaßen festen Boden unter den Füßen gewonnen haben, indem wir eben dies r oder eine andere in einfacher Weise von r abhängige Größe als unabhängige Veränderliche wählen und deshalb auch statt der Form (II, 3''') der Differentialgleichung die Form (II, 3) benutzen, die wir aber durch die Einführung von $g_{11} = 1/g_{44}$ vereinfachen:

$$\sqrt{S} (S - R) + \frac{6}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_{44} \frac{d\sqrt{S}}{dr} \right) = 0, \quad (1)$$

und die auch wegen

$$S = E \cdot S_0 = E \cdot \frac{12}{r_{max}^2} = E \cdot \frac{16 h^2}{3 \pi^2}$$

$$\sqrt{E} \left(\frac{16 h^2}{3 \pi^2} E - R \right) + \frac{6}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_{44} \frac{d\sqrt{E}}{dr} \right) = 0 \quad (1')$$

oder

$$\begin{aligned} & \sqrt{E g_{44}} \left(\frac{16 h^2}{3 \pi^2} E g_{44} - R g_{44} \right) + \\ & + \frac{6 g_{44}^{\frac{3}{2}}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\sqrt{E g_{44}}}{dr} \right) - \frac{6 \sqrt{g_{44}^3} \sqrt{E g_{44}}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\sqrt{E g_{44}}}{dr} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1'')$$

geschrieben werden kann.

Schon in der Möglichkeit, die Konstante h benutzen zu können, deren Zusammenhang mit q allerdings noch zu klären ist (vgl. Abschnitt III), liegt ein großer Vorteil, den die Verschiebung der Durchrechnung der Differentialgleichung auf diesen Stand der Dinge gebracht hat.

Nun führe man statt r als unabhängige Veränderliche $v = \frac{3\pi}{2r} - h = \frac{3\pi}{2r} - \frac{3\pi}{2r_{max}}$ ein und drücke R und g_{44} mit Hilfe der in Abschnitt III gegebenen Formeln als Funktionen von v aus. Das führt für die Funktion $z = \sqrt{E g_{44}}$ zu folgender Differentialgleichung [vgl. Gl. (1'')]:

$$\begin{aligned} z \{ & 12 h^2 z^2 + 8 [(1-v) \lg(1-v) + v]^2 - 4 (3-v) [(1-v) \lg(1-v) + v] + \\ & + 6 v^2 + 4 (q-1) (v^2 + (4v-2) [(1-v) \lg(1-v) + v]) + \\ & + 2 (q-1)^2 [2 + (2v-1)^2] + 24 (1-v)^2 [(1-v) \lg(1-v) + \\ & + q v]^2 \frac{dz}{dv} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

oder auch

$$\begin{aligned}
 z \left\{ 12 h^2 z^2 + \frac{5}{3} v^4 + \frac{16}{15} v^5 + \frac{31}{45} v^6 + \dots + 4 (q-1) \left(\frac{5}{3} v^3 + \frac{1}{2} v^4 + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{7}{30} v^5 + \frac{2}{15} v^6 + \dots \right) + 2 (q-1)^2 (3 - 4v + 4v^2) \right\} + \\
 + 24 \left[(q-1)^2 v^2 + (q-1) (3 - 2q) v^3 + \left(\frac{11}{12} - \frac{2}{3} q \right) v^4 + \right. \\
 \left. + \left(\frac{3}{2} - 2q + \frac{2}{3} q^2 \right) v^5 + \left(\frac{167}{180} - \frac{37}{30} q + \frac{5}{12} q^2 \right) v^6 \dots \right] \frac{d^3 z}{d v^3} = 0. \quad (2')
 \end{aligned}$$

Da sämtliche Koeffizienten dieser Gleichung in dem hier allein in Betracht kommenden Bereich $0 \leq v \leq 1$ positiv sind, teilt die Funktion $z = \sqrt{E} g_{44}$ die Eigenschaft der trigonometrischen Funktionen $\sin v$ oder $\cos v$, daß ihr Verhältnis zu ihrer zweiten Ableitung stets negativ ist; die sie darstellende Kurve wendet also der v -Achse stets ihre hohle Seite zu; daraus kann die Folgerung gezogen werden, daß sie für endliche Argumente v , die hier in dem Bereich allein vorliegen, niemals unendlich werden kann. Zu einer brauchbaren Reihenentwicklung für die Funktion z kommt man aber nicht nach dieser Differentialgleichung.

Dagegen ist das sehr wohl der Fall für die Funktion $y = \sqrt{E}$, für die die Umrechnung der Gl. (1') auf die unabhängige Veränderliche v zu folgender Gleichung führt:

$$\begin{aligned}
 y \{ 8 h^2 y^2 - [(q-1) - \lg(1-v)] (v+h)^2 \} + \\
 + \{ 6 (1+h) [(1-v) \lg(1-v) + qv] - 3 (v+h) (v+q-1) \} \left[y - (v+h) \frac{dy}{dv} \right] + \\
 + 3 (1-v) [(1-v) \lg(1-v) + qv] (v+h)^2 \frac{d^2 y}{dv^2} = 0. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Hier gilt zwar nicht mehr die Endlichkeitsbedingung der Funktion $z = \sqrt{E} g_{44}$ in dem Bereich $0 \leq v \leq 1$; man kann aber zu einer brauchbaren Reihenentwicklung kommen, wenn man y auch als Funktion von h auffaßt und als solche in die Taylor-Maclaurin-Reihe

$$y = y_0 + \frac{h}{1!} y'_0 + \frac{h^2}{2!} y''_0 + \dots \quad (4)$$

entwickelt, wobei $y_0^{(n)} = \frac{\partial^n y}{\partial h^n}$ für den Wert $h = 0$ bedeutet. Durch n -fache Differentiation erhält man aus der Gleichung (8) die folgende:

$$\begin{aligned} 3 h^2 \frac{\partial^n y^3}{\partial h^n} + 6 \binom{n}{1} h \frac{\partial^{n-1} y^3}{\partial h^{n-1}} + 6 \binom{n}{2} \frac{\partial^{n-2} y^3}{\partial h^{n-2}} + A[y^{(n)}] + \\ + \binom{n}{1} \frac{\partial A}{\partial h} [y^{(n-1)}] + \dots + \binom{n}{k} \frac{\partial^k A}{\partial h^k} [y^{(n-k)}] + \dots + \\ + \frac{\partial^n A}{\partial h^n} [y] = 0. \end{aligned} \quad (4')$$

Dabei bedeuten die $\frac{\partial^k A}{\partial h^k}$ für $k = 0$ bis n folgende Differentialoperatoren, wobei $d^0 y/dv^0$ für y selbst geschrieben ist:

$$\begin{aligned} A \equiv - [(q-1) - \lg(1-v)](v+h)^2 \frac{d^0}{dv^0} + \{6(1+h)[(1-v)\lg(1-v) \\ + qv] - 3(v+h)(v+q-1)\} \left[\frac{d^0}{dv^0} - (v+h) \frac{d}{dv} \right] + \\ + 3(1-v)[(1-v)\lg(1-v) + qv](v+h)^2 \frac{d^3}{dv^3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial h} \equiv - \left\{ \frac{d(q-1)}{dh} (v+h)^2 + 2[(q-1) - \lg(1-v)](v+h) \right\} \frac{d^0}{dv^0} + \\ + \left\{ 6[(1-v)\lg(1-v) + qv] + 6(1+h) \frac{d(q-1)}{dh} v - \right. \\ - 3(v+q-1) - 3(v+h) \frac{d(q-1)}{dh} \left. \right\} \left[\frac{d^0}{dv^0} - (v+h) \frac{d}{dv} \right] - \\ - \left\{ 6(1+h)[(1-v)\lg(1-v) + qv] - 3(v+h)(v+q-1) \right\} \frac{d}{dv} + \\ + 3(1-v) \left\{ \frac{d(q-1)}{dh} v (v+h)^2 + \right. \\ \left. + 2[(1-v)\lg(1-v) + qv](v+h) \right\} \frac{d^3}{dv^3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 A}{\partial h^2} \equiv - \left\{ \frac{d^2(q-1)}{dh^2} (v+h)^2 + 4 \frac{d(q-1)}{dh} (v+h) + 2[(q-1) - \right. \\ - \lg(1-v)] \left. \right\} \frac{d^0}{dv^0} + \left[12 \frac{d(q-1)}{dh} v + 6(1+h) \frac{d^3(q-1)}{dh^3} v - \right. \\ - 6 \frac{d(q-1)}{dh} - 3(v+h) \frac{d^3(q-1)}{dh^3} \left. \right] \left[\frac{d^0}{dv^0} - (v+h) \frac{d}{dv} \right] - \\ - 2 \left\{ 6[(1-v)\lg(1-v) + qv] + 6(1+h) \frac{d(q-1)}{dh} v - \right. \\ - 3(v+q-1) - 3(v+h) \frac{d(q-1)}{dh} \left. \right\} \frac{d}{dv} + \\ + 3(1-v) \left\{ \frac{d^2(q-1)}{dh^2} v (v+h)^2 + 4 \frac{d(q-1)}{dh} v (v+h) + \right. \\ \left. + 2[(1-v)\lg(1-v) + qv] \right\} \frac{d^3}{dv^3}, \end{aligned}$$

und von $k = 3$ an gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^k A}{\partial h^k} \equiv & \left[\frac{d^k (q-1)}{d h^k} (v+h)^2 + 2k \frac{d^{k-1} (q-1)}{d h^{k-1}} (v+h) + \right. \\ & + k(k-1) \frac{d^{k-2} (q-1)}{d h^{k-2}} \left. \right] \left[3v(1-v) \frac{d^3}{d v^3} - \frac{d^0}{d v^0} \right] - \\ & - k \left[6(k-1) \frac{d^{k-2} (q-1)}{d h^{k-2}} v + 6(1+h) \frac{d^{k-1} (q-1)}{d h^{k-1}} v - \right. \\ & - 3(k-1) \frac{d^{k-2} (q-1)}{d h^{k-2}} - 3(v+h) \frac{d^{k-1} (q-1)}{d h^{k-1}} \left. \right] \frac{d}{d v} + \\ & + \left[6k \frac{d^{k-1} (q-1)}{d h^{k-1}} v + 6(1+h) \frac{d^k (q-1)}{d h^k} v - 3k \frac{d^{k-1} (q-1)}{d h^{k-1}} - \right. \\ & \left. - 3(v+h) \frac{d^k (q-1)}{d h^k} \right] \left[\frac{d^0}{d v^0} - (v+h) \frac{d}{d v} \right]. \end{aligned}$$

Entwickelt man $q-1$ in die Reihe $\sum_1^\infty \alpha_n h^n$, so wird für $h=0$:
 $\frac{d^k (q-1)}{d h^k} = k! \cdot \alpha_k$ und daher

$$\begin{aligned} A_0 \equiv & v^2 \lg(1-v) \frac{d^0}{d v^0} + \{6[(1-v) \lg(1-v) + v] - 3v^2\} \times \\ & \times \left[\frac{d^0}{d v^0} - v \frac{d}{d v} \right] + 3(1-v) v^2 [(1-v) \lg(1-v) + v] \frac{d^3}{d v^3}, \\ \left(\frac{\partial A}{\partial h} \right)_0 \equiv & -[\alpha_1 v^2 - 2v \lg(1-v)] \frac{d^0}{d v^0} + \{6[(1-v) \lg(1-v) + v] + \\ & + 3(\alpha_1 - 1)v\} \left[\frac{d^0}{d v^0} - v \frac{d}{d v} \right] - \{6[(1-v) \lg(1-v) + v] - 3v^2\} \times \\ & \times \frac{d}{d v} + 3(1-v) \{\alpha_1 v^3 + 2[(1-v) \lg(1-v) + v]v\} \frac{d^3}{d v^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 A}{\partial h^2} \right)_0 \equiv & -[2\alpha_2 v^2 + 4\alpha_1 v - 2 \lg(1-v)] \frac{d^0}{d v^0} + [12\alpha_1 v - 6\alpha_1 + 6\alpha_2 v] \times \\ & \times \left[\frac{d^0}{d v^0} - v \frac{d}{d v} \right] - 2\{6[(1-v) \lg(1-v) + v] + 3(\alpha_1 - 1)v\} \times \\ & \times \frac{d}{d v} + 3(1-v) \{2\alpha_2 v^3 + 4\alpha_1 v^2 + 2[(1-v) \lg(1-v) + v]\} \frac{d^3}{d v^3}, \end{aligned}$$

und von $k = 3$ an

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^n A}{\partial h^n} \right)_0 \equiv & k! \left\{ (\alpha_k v^2 + 2\alpha_{k-1} v + \alpha_{k-2}) \left[3v(1-v) \frac{d^3}{d v^3} - \frac{d^0}{d v^0} \right] + \right. \\ & + 3(2\alpha_{k-1} v - \alpha_{k-1} + \alpha_k v) \left(\frac{d^0}{d v^0} - v \frac{d}{d v} \right) - \\ & \left. - 3(2\alpha_{k-2} v - \alpha_{k-2} + \alpha_{k-1} v) \frac{d}{d v} \right\}. \end{aligned}$$

Weiter ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial y^3}{\partial h} &= 3y^2 y'; & \frac{\partial^2 y^3}{\partial h^2} &= 3y^2 y'' + 6y y'; & \frac{\partial^3 y^3}{\partial h^3} &= 3y^2 y''' + 18y y' y'' + 6y'^3; \\ \frac{\partial^4 y^3}{\partial h^4} &= 3y^2 y^{IV} + 24y y' y''' + 18y y''^2 + 36y' y''^2 \text{ usf.}\end{aligned}$$

Daraus geht hervor, daß man für jede der Funktionen $y_0^{(n)}$, also im Falle $h = 0$, eine lineare Differentialgleichung von der Form erhält

$$\begin{aligned}v^2 \lg(1-v) y_0^{(n)} + \{6[(1-v) \lg(1-v) + v] - 3v^2\} \left(y_0^{(n)} - v \frac{d y_0^{(n)}}{dv} \right) + \\ + 3(1-v) v^2 [(1-v) \lg(1-v) + v] \frac{d^2 y_0^{(n)}}{dv^2} = v^3 T_n(v)\end{aligned}\quad (5)$$

oder

$$\begin{aligned}\frac{(6-6v+v^2) \lg(1-v) + 6v-3v^2}{v^4} y_0^{(n)} + \\ + \frac{d}{dv} \left\{ \frac{3(1-v)}{v^2} [(1-v) \lg(1-v) + v] \frac{d y_0^{(n)}}{dv} \right\} = \frac{1}{v} T_n(v),\end{aligned}$$

wobei die rechte Seite $v^3 T_n(v)$ alle die Unbekannte $y_0^{(n)}$ oder ihre Ableitungen nicht mehr enthaltenden Glieder umfaßt. Nun ist die Lösung der inhomogenen Gleichung

$$A(v) y(v) + \frac{d}{dv} \left[B(v) \frac{dy}{dv} \right] = C(v);$$

$$y(v) = z(v) \int^v \frac{du}{z^2(u) B(u)} \int^u z(w) \cdot C(w) dw,$$

wenn z die Lösung der homogenen Gleichung $A(v) z(v) + \frac{d}{dv} \left[B(v) \frac{dz}{dv} \right] = 0$ ist. Für uns deckt sich also $A(v)$ mit $[(6-6v+v^2) \lg(1-v) + 6v-3v^2] \times v^{-4}$, $B(v)$ mit $3(1-v) [(1-v) \lg(1-v) + v] v^{-2}$, $C(v)$ mit $v^{-1} T_n(v)$ und $z(v)$ mit $y_0(v)$, da $T_0(v)$ verschwindet. Diese Funktionen sind nun so beschaffen, daß die aufeinanderfolgenden Teilfunktionen $T_n(v)$ für $v = 0$ entweder endlich bleiben oder höchstens logarithmische Unendlichkeiten enthalten, wenn man die bei diesen Integrationen anfallenden Konstanten und die Koeffizienten α_n in der Reihenentwicklung für $q = 1$ passend wählt.

Dann gilt aber dasselbe auch für die inneren Integrale $\int^u z(w) \cdot C(w) dw$, wenn auch die Ordnung des logarithmischen Unendlichwerdens für $u = 0$ höher werden kann. Da $z(0) = y_0(0)$ passenderweise von 0 verschieden angenommen wird (sonst würde auch der Wert von E für $v = 0$, d. h. am äußeren Weltsaum, verschwinden, was für eine Eichfunktion nicht paßt, die in weiten Gebieten ungefähr 1 sein soll) und $B(0) = \frac{3}{2}$ wird, verschwindet

durch nochmalige Integration die logarithmische Unendlichkeit für $v = 0$; es bleibt also $y_0^{(n)}(0)$ endlich, und damit ist die Singularität am äußeren Weltsaum vermieden.

Weil das nur bei Annahme gewisser Werte für die Entwicklungskoeffizienten α_n und für die Integrationskonstanten durchführbar ist, erhält man die Konstante $q - 1$ als von h abhängigen Eigenwert, für den die Singularität am äußeren Weltsaum vermieden wird, und die Funktionen $y_0^{(n)}$ als Eigenfunktionen, aus denen sich dann die ebenfalls als Eigenfunktion zu bezeichnende Funktion \sqrt{E} nach (4) berechnen läßt.

Damit die Singularität von E für $v = 0$ vermieden wird, müssen die bei der Berechnung der rechten Seite $v^3 \cdot T_n(v)$ in Gl. (5) auftretenden Glieder 0., 1. und 2. Ordnung in v verschwinden, und damit dies möglich ist, müssen die beiden bei der Berechnung der zweiten vorhergehenden Ableitung, also $y_0^{(n-2)}$, auftretenden Integrationskonstanten und der Entwicklungskoeffizient α_n in der Reihe für $q - 1$ bestimmte Werte annehmen. Die recht umständliche Rechnung übergehe ich hier und gebe für die α_n nur die ersten Ergebnisse:

$$\alpha_1 = 1; \quad \alpha_2 = \mp \frac{1}{2} \sqrt{2}; \quad \alpha_3 = -\frac{23}{27} \pm \frac{169}{135} \sqrt{2} \dots \quad (6)$$

Wie man sieht, gibt es für jedes h zwei Eigenwerte von $q - 1$, je nachdem, ob man die oberen oder die unteren Zeichen wählt.

Von den Teilfunktionen $y_0^{(n)}(v)$ lassen sich die beiden ersten in Potenzreihen von v entwickeln:

$$y_0(v) = \sum_0^{\infty} \beta_{m,0} v^m; \quad y_0'(v) = \sum_0^{\infty} \beta_{m,1} v^m, \quad (6')$$

während von $y_0''(v)$ an dies nicht mehr möglich ist, da auch der $\lg v$ in die Entwicklung eingeht. Für die Koeffizienten $\beta_{m,0}$ und $\beta_{m,1}$ bestehen Rekursionsformeln, die die späteren auf jeweils die beiden ersten zurückführen, die ihrerseits mit den erwähnten Integrationskonstanten zusammenhängen. Die Rekursionsformeln sind:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} m(m-1) \beta_{m,0} \\ &= \sum_1^m \left[\frac{6(m-k)(m-k-1)}{k(k+1)(k+2)} + \frac{6(m-k-1)}{(k+1)(k+2)} + \frac{1}{k} \right] \beta_{m-k,0} \end{aligned} \quad (7)$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} m(m-1) \beta_{m,1} \\ &= \sum_1^m k \left\{ \left[\frac{6(m-k)(m-k-1)}{k(k+1)(k+2)} + \frac{6(m-k-1)}{(k+1)(k+2)} + \frac{1}{k} \right] \beta_{m-k,1} + \right. \\ & \quad + \left[\frac{12(m-k)(m-k-1)}{(k+1)(k+2)(k+3)} + \frac{6(m-k-1)}{(k+1)(k+2)} + \frac{6(m-k)}{(k+2)(k+3)} + \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{2}{k+1} \right] \beta_{m-k,0} \right\} - 6(m+1)m\beta_{m+1,0} + (5m-1)m\beta_{m,0}. \quad (8) \end{aligned}$$

$\beta_{0,0}$ ergibt sich, wie vorauszusehen war, gleich 1; $\beta_{1,0}$ ist die Wurzel einer quadratischen Gleichung (das hängt mit dem dritten Grade der Differentialgleichung für E zusammen):

$$\beta_{1,0}^2 + \frac{2}{3} \beta_{1,0} + \frac{1}{18} = 0, \quad (9)$$

die die beiden Lösungen

$$\beta_{1,0} = -\frac{1}{3} \pm \frac{1}{6} \sqrt{2} \quad (9')$$

hat, woraus wegen einer der aus dem Verschwinden der Glieder 0. bis 2. Ordnung (s. oben) sich ergebenden Gleichung: $\alpha_2 = -1 - 3\beta_{1,0}$ der in Gl. (6) angegebene Wert für α_2 folgt.

Für $\beta_{0,1}$ und $\beta_{1,1}$ erhält man

$$\beta_{0,1} = \frac{1}{3} \mp \frac{1}{3} \sqrt{2} \quad \text{und} \quad \beta_{1,1} = -\frac{55}{162} \pm \frac{203}{810} \sqrt{2}. \quad (10)$$

Wegen der Kleinheit von h wird $\sqrt{E} = y$ fast ganz genau schon durch y_0 wiedergegeben, das die Quadratwurzel der Eichfunktion für den unendlichen Raum, natürlich als Grenzfall des endlichen, darstellt. Deshalb erscheint es auch nur nötig, diese erste Teilfunktion y_0 oder die Koeffizienten ihrer Entwicklung $\sum \beta_{m,0} v^m$ zu berechnen. Setzt man den Wert $\beta_{1,0} = \lambda$, so erhält man

$$\begin{aligned} \beta_{0,0} &= 1; \quad \beta_{1,0} = \lambda; \quad \beta_{2,0} = \frac{1}{8} \lambda; \\ \beta_{3,0} &= \frac{11}{54} \lambda + \frac{1}{270}; \quad \beta_{4,0} = \frac{4}{27} \lambda + \frac{1}{216}; \\ \beta_{5,0} &= \frac{379}{3240} \lambda + \frac{269}{56700}; \quad \beta_{6,0} = \frac{14129}{145800} \lambda + \frac{7823}{1701000}; \\ \beta_{7,0} &= \frac{169127}{2041200} \lambda + \frac{312367}{71442000}; \quad \beta_{8,0} = \frac{38818}{535815} \lambda + \frac{7078409}{1714608000} \dots \end{aligned}$$

Um die Konvergenz dieser Reihe zu untersuchen, muß man y_0 in eine Reihe steigender Potenzen von $1-v$ entwickeln. Das geschieht am einfachsten, indem man die Differentialgleichung in der Form (II, 3''') zugrunde legt, die man mit e^ξ multipliziert:

$$e^\xi [\sqrt{\gamma_2 S^3} + 4(\xi + 1 - q) \sqrt{\gamma_2 S}] + 12 \frac{d}{d\xi} \{ [e^\xi (\xi - q) + q] \frac{d\sqrt{\gamma_2 S}}{d\xi} \} = 0.$$

Für $v = 1$ wird $\xi = -\infty$, also

$$[e^{\xi}(\xi - q) + q] \frac{d\sqrt{\gamma_2 S}}{d\xi} = \frac{3\kappa}{2} a q \sqrt{S_0}, \text{ d. h. } \sqrt{\gamma_2 S} = \frac{3\kappa}{2} (a\xi + b) \sqrt{S_0},$$

woraus

$$\sqrt{S} = \frac{1}{\sqrt{\gamma_2}} (a\xi + b) \sqrt{S_0}$$

oder wegen

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_2}} = \frac{1}{r} = \frac{2}{3\kappa} (v + h) = \frac{2}{3\kappa} (1 + h - e^{\xi}),$$

$$\sqrt{S} = (1 + h - e^{\xi}) (a\xi + b) \sqrt{S_0} = (1 + h) (a\xi + b) \sqrt{S_0},$$

d. h.

$$\sqrt{E} = (1 + h) (a\xi + b)$$

und für

$$h = 0, q = 1 \quad \sqrt{E} = a\xi + b$$

folgt.

Es läßt sich dann zeigen, daß \sqrt{E} sich in eine Reihe $\sum_{m=0}^{\infty} \delta_{m+1}(\xi) \cdot e^{m\xi}$ entwickeln läßt, worin $\delta_{m+1}(\xi)$ eine Funktion $(m+1)$ -ten Grades in ξ ist, deren Koeffizienten sich durch a und b ausdrücken lassen, die als Integrationskonstanten bei dieser Lösung der Differentialgleichung auftreten. Uns interessiert hier im Augenblick nur das Verhalten der Funktion \sqrt{E} im Punkte $v = 1$, das eben durch die Gleichung

$$\lim_{v \rightarrow 1} \sqrt{E} = a\xi + b = a \lg(1 - v) + b \quad (10)$$

ausgedrückt wird. D. h. \sqrt{E} wird für $v = 1$, also am inneren Weltsaum, logarithmisch unendlich, wenn nicht zufällig die Konstante $a = 0$ ist. Weil, wie wir gesehen haben, die Funktion $\sqrt{E} g_{44}$ nirgends unendlich und g_{44} auch erst für $v = 1$ gleich 0 wird, bleibt \sqrt{E} sonst stets endlich (oder 0).

Es kommt nun darauf an, die beiden Konstanten a und b zu ermitteln, die für unsere Reihenentwicklung $\sqrt{E} \sim y_0 = \sum \beta_{m,0} v^m$ gelten. Diese müßte also in die Form $a \cdot \lg(1 - v) + b$ übergehen $= b - a v - \frac{1}{2} a v^2 - \dots - \frac{1}{m} a v^m \dots$, und zwar um so genauer, je größer m ist. Es müßte also $\lim_{m \rightarrow 0} m \beta_{m,0} = -a$ sein. Bildet man nun $m \beta_{m,0}$, so erhält man in Dezimalbruchentwicklung ($0 \beta_{0,0} = 0$),

$$1 \beta_{1,0} = 1,000000 \lambda,$$

$$5 \beta_{5,0} = 0,584877 \lambda + 0,028721,$$

$$2 \beta_{2,0} = 0,666667 \lambda,$$

$$6 \beta_{6,0} = 0,581440 \lambda + 0,027559,$$

$$3 \beta_{3,0} = 0,611111 \lambda + 0,011111,$$

$$7 \beta_{7,0} = 0,579966 \lambda + 0,030606,$$

$$4 \beta_{4,0} = 0,592592 \lambda + 0,018519,$$

$$8 \beta_{8,0} = 0,579573 \lambda + 0,033021,$$

usw.

Während die Koeffizienten von λ schon deutlich gegen eine Grenze konvergieren, die nicht weit von 0,579 liegt, ist dies mit den Restbestandteilen nicht der Fall. Man erreicht aber auch für diese gute Konvergenz, wenn man sie mit einer geeigneten Funktion von m multipliziert. Wählt man als solche $(m+2)/(m-2)$, so erhält man für $m = 3$ bis 8: 0,055555; 0,055555; 0,55850; 0,055182; 0,055091; 0,055044, so daß man auf

$$\lim \beta_{m,0} = \frac{0,579}{m} \lambda + \frac{0,0550}{m} \frac{m-2}{m+2}$$

schließen kann. Daraus kann man weiter folgern:

$$a = -0,579 \lambda - 0,0550.$$

Dieser Ausdruck wird für $\lambda \sim -0,0950$ gleich 0, für kleinere λ positiv, für größere negativ, woraus geschlossen werden kann, daß für $\lambda \sim -0,0950$ \sqrt{E} endlich bleibt, für kleinere λ negativ und für größere positiv unendlich wird. Die Größe $\sqrt{E g_{44}}$, die in das Schwerpotential $\frac{1}{2} c^2 E g_{44}$ eingeht, wird also am inneren Weltaum für $\lambda \sim -0,0950$ gleich 0, für kleinere negativ und für größere positiv, aber endlich. Im zweiten Fall, also für $\lambda < -0,0950$, geht \sqrt{E} mindestens einmal durch 0, bevor es den inneren Feldsaum erreicht.

Es ist auffällig, daß der eine der beiden λ -Werte, für den \sqrt{E} am äußeren Feldsaum regulär bleibt, nämlich $\lambda = -\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \sqrt{2}$, ganz in der Nähe von $-0,0950$ liegt; denn es ist $-\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \sqrt{2} = -0,097681$; es möchte mir aber doch scheinen, daß dieser Wert schon, soweit es die hier erzielte Genauigkeit zu beurteilen zuläßt, unterhalb der Grenze $-0,0950$ liegt. Diese könnte allerdings noch dadurch verschoben werden, daß sie nur für $h = 0$ gilt und für ein von 0 verschiedenes h anders ausfallen wird. Wegen der ungeheuren Kleinheit von h dürfte das aber wahrscheinlich nichts ausmachen.

Die Konstante b läßt sich dadurch finden, daß man von dem errechneten Wert für \sqrt{E} die Funktion $a \cdot \lg(1-v)$ mit $a = -0,579 \lambda - 0,0550$ abzieht. Man erhält in der hier erreichbaren Genauigkeit

$$\begin{aligned} \sqrt{E} - a \lg(1-v) = & 1 + \frac{0,421 \lambda - 0,0550}{1} v + \frac{0,087 \lambda - 0,0550}{2} v^2 + \\ & + \frac{0,032 \lambda - 0,0439}{3} v^3 + \frac{0,013 \lambda - 0,0365}{4} v^4 + \frac{0,006 \lambda - 0,0313}{5} v^5 + \\ & + \frac{0,002 \lambda - 0,0274}{6} v^6 + \frac{0,001 \lambda - 0,0244}{7} v^7 + \frac{0,001 \lambda - 0,0220}{8} v^8 \dots \end{aligned}$$

Das gibt für $v = 1$:

$$\lim_{v \rightarrow 1} [\sqrt{E} - a \lg(1 - v)] = b = 0,8767 + 0,4802 \lambda,$$

so daß man in der Nähe des inneren Feldsaums die Gleichung erhält

$$\sqrt{E} = -(0,0550 + 0,579 \lambda) \lg(1 - v) + 0,8767 + 0,4802 \lambda.$$

Mit $\lambda = -\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\sqrt{2} = -0,09763$ wird dies zu $\sqrt{E} = 0,00153 \cdot \lg(1 - v) + 0,8298$; mit $\lambda = -\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\sqrt{2} = -0,56904$ wird dies zu $\sqrt{E} = 0,2745 \cdot \lg(1 - v) + 0,6084$. Daraus würde sich im ersten Falle die Nullstelle von \sqrt{E} zu $v = 1 - e^{-542} = 1 - 10^{-235}$, also in unmittelbarster Nähe des inneren Feldsaums ergeben, im zweiten Falle zu $v = 1 - e^{-2,20} = 1 - 10^{-0,955} = 1 - 0,111 = \frac{8}{9}$, also auch noch in ziemlicher Nähe des inneren Feldsaums, nämlich in einem Zentralabstand, der nur um $\frac{1}{3}$ größer als der des inneren Feldsaums selbst ist. In diesem Falle ist es möglich, daß die oben angedeutete Fortsetzung der Reihenentwicklung von E in der Nähe des inneren Feldsaums die Nullstelle etwas verschiebt, ja daß auch noch weiter innen liegende Nullstellen sich ergeben, was im ersten Falle recht unwahrscheinlich ist. Dagegen könnte im ersten Fall die Abweichung der Größe h von 0 eine Verschiebung der Nullstelle zur Folge haben, die größer als der sehr kleine Abstand vom inneren Feldsaum ist.

VII. Die Wirkungen des Schwerfeldes.

Im Abschnitt V war die Funktion $\frac{1}{2} c^2 C^{-2} E g_{44}$, in der noch für weite Gebiete C durch 1 ersetzt werden kann, als das Schweropotential erkannt worden, dessen Änderungen in Abhängigkeit vom Zentralabstand die Schwerewirkungen hervorrufen. Daher sind diese vom Verlauf der Funktion $E g_{44}$ abhängig. Dieser ist verschieden in drei Gebieten des Raumes, die natürlich keine festen Grenzen haben, sondern ineinander übergehen. Das sind die Nachbarschaft des äußeren Feldsaumes, das Zwischengebiet und die Nachbarschaft des inneren Feldsaumes.

In dem ersten der drei genannten Gebiete entscheidet der Verlauf des Faktors g_{44} über die Schwerewirkungen, da der andere Faktor E hier ganz in der Nähe von 1 liegt und sich nur wenig ändert. Dagegen geht die Fundamentalkomponente g_{44} , wenigstens im endlichen Weltraum, nach Durchlaufen eines Höchstwertes, der ungefähr für einen Zentralabstand erreicht wird, der gleich $\sqrt[3]{r_{\max}^3 r_{\min}}$ ist ¹⁾, nach außen hin wieder gegen 0, nimmt also

¹⁾ Vgl. meine Arbeit: Das kugelsymmetrische Gravitationsfeld in der Welt de Sitters. ZS. f. Astrophys. 7, 208, 1933, auf S. 217; wegen des schwachen Einflusses des Eichfaktors E in diesem Außengebiet können die dort angestellten Überlegungen mit geringen Änderungen übernommen werden.

ab. Daraus folgt, daß in diesem Außengebiet sich die Schwerewirkung in einer Abstoßung, vom Zentrum aus beurteilt, äußert, die man natürlich auch als Anziehung zum äußeren Weltsaum, zum Massenhorizont, hin bezeichnen kann.

In dem daran sich anschließenden Zwischengebiet, in dem g_{44} den Höchstwert durchschreitet und dann nach innen wieder abfällt, kommt dagegen neben der Änderung von g_{44} wesentlich die von E in Frage. Das erkennt man am besten, wenn man die Potentialfunktion $E g_{44}$ in eine Reihe steigender Potenzen von v entwickelt, wobei v die Bedeutung von $\frac{3\kappa}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{max}} \right) = \frac{3\kappa}{2r} - h$ hat. Da die Anziehung des Massenhorizontes hier keine Rolle mehr spielt, kann man diese Reihenentwicklung auf den Grenzfall $h = 0$, also den des unendlichen Weltraumes, beschränken. Wäre dieser verwirklicht, so würden die jetzt folgenden Überlegungen in der ganzen Welt ohne äußere Begrenzung, aber nicht in der Nähe des Zentrums, gelten. Aus (III, 4''') und (VI, 6') erhält man

$$E g_{44} = \left[1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{3\kappa}{2r} - \frac{1}{6} \left(\frac{3\kappa}{2r} \right)^2 \dots \right] \left[1 + \beta_{1,0} \cdot \frac{3\kappa}{2r} + \beta_{2,0} \left(\frac{3\kappa}{2r} \right)^2 \dots \right]^2,$$

$$E g_{44} = 1 + \left(2\lambda - \frac{2}{3} \right) \cdot \frac{3\kappa}{2r} + \left(\lambda^2 - \frac{2}{3}\lambda - \frac{1}{6} \right) \cdot \left(\frac{3\kappa}{2r} \right)^2 \dots, \quad (1)$$

weil $\beta_{1,0} = \lambda, \quad \beta_{2,0} = \frac{1}{3}\lambda$

ist. Da hieraus die Schwerfeldstärke sich nach (V, 9) zu $-\frac{c^2}{2C^2} \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{dE g_{44}}{dr}$ ergibt, so erhält man für diese in erster Annäherung $\frac{c^2}{C^2} \left(\lambda - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{3\kappa}{2r^2}$ oder, da $C = 1$ gesetzt werden kann, $c^2 \left(\lambda - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{3\kappa}{2r^2}$. Es kommt daher als diese erste Annäherung selbstverständlich das Newtonsche Gesetz heraus mit dem Massenfaktor

$$GM = - (3\lambda - 1) \cdot \kappa \cdot \frac{c^2}{2} = (1 - 3\lambda) \cdot \kappa \cdot \frac{c^2}{2}, \quad (2)$$

wobei G die übliche Gravitationskonstante $6,68 \cdot 10^{-8} \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-2}$ bedeutet. In dem Hinzutreten der Größe 3λ äußert sich der Einfluß des Eichfaktors E , was natürlich so zu verstehen ist, daß man ohne seine Berücksichtigung das falsche Ergebnis $GM = \frac{1}{2} \kappa c^2$ erhalten hätte.

In zweiter Annäherung ergeben sich die von Einstein zuerst angegebenen und nach ihm benannten Effekte, aber in anderer Größe. Von ihnen sind die Lichtstrahlkrümmung und die Frequenzänderung der Spektrallinien eichinvariant; aus ihrer Berechnung scheidet also der Eichfaktor E aus; und man erhält für sie die Werte, die man nach Einstein bekommen

hätte, wenn die felderzeugende Masse $G M = \frac{1}{2} \kappa c^2$ wäre. Da sie aber nach unserer Theorie $\frac{1}{2} \kappa c^2 \cdot (1 - 3\lambda)$ ist, sind beide Effekte durch $1 - 3\lambda$ zu teilen, wenn man sie wie üblich in Abhängigkeit von der felderzeugenden Masse angibt. Das macht nicht sehr viel aus, wenn man den ersten der beiden λ -Werte, $-\frac{1}{3} + \frac{1}{6}\sqrt{2} = -0,09763$ wählt: immerhin verkleinern sich diese Effekte um nicht ganz $\frac{1}{4}$; für den zweiten λ -Wert, $-\frac{1}{3} - \frac{1}{6}\sqrt{2} = -0,56904$, würden sie sich auf ungefähr 37% vermindern.

Für die Berechnung des dritten Effektes, der Perihelwanderung, ist neben dem Gliede 1. Ordnung in Gl. (1) noch das der 2. Ordnung erforderlich (wenn wie in unserem System $g_{11} g_{44} = 1$ ist; sonst wäre in diesem Produkt auch noch das Glied 1. Ordnung zu berücksichtigen). Das erkennt man an der Bahngleichung (V, 5) oder (V, 5'), in der man bis zu diesem Gliede 2. Ordnung rechnet und das dabei anfallende elliptische Integral ausrechnet. Man erhält dabei das Ergebnis, daß der von Einstein errechnete Effekt um den Faktor $1 - \frac{2}{3} \frac{\gamma_2}{\gamma_1^2}$ zu vermehren ist, wenn γ_1 das Glied 1., γ_2 das Glied 2. Ordnung in Gl. (1) ist. Das macht für uns $\frac{145 \pm 10\sqrt{2}}{147}$ aus, d. h. im ersten Falle eine Vergrößerung um $\frac{12,14}{147} \sim \frac{1}{12}$, im zweiten eine Verminderung um $\frac{16,14}{147} \sim \frac{1}{9}$. Glieder höherer Ordnung sind ohne Einfluß.

Im dritten Gebiet, in der Nähe des Zentrums, muß sowohl die starke Veränderlichkeit von g_{44} , als auch die der Eichfunktion in Rechnung gestellt werden. Da in diesem Gebiet \sqrt{E} nach (VI, 10) sich angenähert wie $a \lg \left(1 - \frac{3\kappa}{2r}\right) + b$ verhält, ist in dem Punkte, wo der Eichfaktor E verschwindet,

$$\frac{d}{dr} \sqrt{E g_{44}} = \sqrt{g_{44}} \frac{d\sqrt{E}}{dr} = \sqrt{g_{44}} \cdot a \cdot \frac{3\kappa}{2r^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{3\kappa}{2r}},$$

also endlich; folglich wird $\frac{d}{dr} (E g_{44})$ in diesem Punkte gleich 0. Ein Massenpunkt, der sich in dieser Entfernung vom Zentrum befindet, erfährt also keine Schwerewirkung und kann dort dauernd in Ruhe bleiben; denn eine kleine Überschreitung des kritischen Abstandes führt zu Anziehung, eine kleine Unterschreitung zu Abstoßung; das Gleichgewicht ist stabil. Man kann sich das durch die Kurve veranschaulichen, die die Funktion $E g_{44}$ in Abhängigkeit von r darstellt; diese hat, wenigstens in der Nähe der Nullstelle von E , Ähnlichkeit mit einer Sinusquadratkurve, da ja nach Abschnitt VI die Kurve für $\sqrt{E g_{44}}$ einer Sinuskurve ähnelt. Die Funktion $E g_{44}$

kann also — im Gegensatz zu $\sqrt{E g_{44}}$ — niemals negativ werden; sie steigt demnach von ihrer Nullstelle sowohl bei zunehmendem wie bei abnehmendem r an; positive Ableitungen von $E g_{44}$ nach r aber bedeuten Anziehung, negative Abstoßung. Wie bei der Sinusquadratkurve nimmt der Anstieg bis zu einem Wendepunkt zu, um nachher wieder abzunehmen bis zu dem schwachen Anstieg, den die $E g_{44}$ -Kurve im Zwischengebiet hat und der, wenn der Weltraum endlich ist, in der Nähe des äußeren Weltsaums wieder in einen Abstieg übergeht.

Nähern wir uns dem Zentrum vom Zwischengebiet her, so wird die Anziehung immer stärker, und zwar mehr als es dem Newtonschen Gesetz entspricht. Ungefähr an der Stelle des Wendepunktes der $E g_{44}$ -Kurve [die genaue Rechnung muß berücksichtigen, daß die Schwerfeldstärke neben $d(E g_{44})/dr$ noch den Faktor $\sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} = g_{44}$ enthält] wird die Anziehung am stärksten, nimmt dann bis 0 in der Nullstelle der E -Funktion ab und geht darüber hinaus in eine Abstoßung über. Eine genaue Durchrechnung dieser Schwerewirkungen behalte ich mir für eine andere Arbeit vor.

VIII. Die Dichte und die Gesamtgröße der felderzeugenden Masse.

Während im Abschnitt IV vorläufig der Riemannsche Krümmungsskalar R als Massendichte angenommen war, gibt uns jetzt die Kenntnis des Schwerpotentials $\frac{1}{2} c^2 C^{-2} E g_{44}$ die Möglichkeit einer genauen Definition der Massendichte als Divergenz des Gradienten dieses Potentials, die eventuell mit einer passend gewählten Konstanten zu multiplizieren ist. Sei diese zunächst mit k und die Massendichte mit δ bezeichnet, so wäre

$$\begin{aligned} k \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \left(\frac{c^2}{2 C^2} E g_{44} \right) &= k \frac{c^2}{2 C^2} \cdot \frac{1}{r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}}} \frac{d}{dr} \left(r^2 \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{d E g_{44}}{dr} \right) \\ &= k \cdot \frac{c^2}{2 C^2} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_{44} \frac{d E g_{44}}{dr} \right) = \delta. \end{aligned} \quad (1)$$

Die Integration über den Gesamtraum müßte dann die Gesamtmasse geben; doch trifft dies nur für den unendlichen Raum zu; dabei ist das Raumintegral wie in Abschnitt IV als zeitliche Ableitung des Weltintegrals zu verstehen, also als Integral über $r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}} \delta$, nicht über $r^2 \sqrt{g_{11}} \delta$. Nach Ausführung der Integrationen über die Polarwinkel erhält man dann als Gesamtmasse

$$\begin{aligned} M &= \frac{c^3}{2 C^2} \cdot k \cdot 4 \pi \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} (E g_{44}) dr \\ &= \frac{c^3}{2 C^2} \cdot k \cdot 4 \pi \cdot \left| r^2 g_{44} \frac{d (E g_{44})}{dr} \right|_{r_{\min}}^{r_{\max}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Für den unendlichen Weltraum, also $r_{max} = \infty$, ist an der oberen Grenze $g_{44} = 1$ und $\frac{d(Eg_{44})}{dr}$ nach (VII, 1) gleich $-(3\lambda - 1)\frac{\kappa}{r^2} - 2(\lambda^2 - \frac{2}{3}\lambda - \frac{1}{3}) \cdot \left(\frac{3\kappa}{2}\right)^2 \frac{1}{r^3} \dots$, also $\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{d(Eg_{44})}{dr} = (1 - 3\lambda)\kappa$. An der unteren Grenze wird $g_{44} = 0$ wie $1 - \frac{3\kappa}{2r}$, aber $\frac{d(Eg_{44})}{dr} = \infty$ wie $\lg^2\left(1 - \frac{3\kappa}{2r}\right)$; daher verschwindet $g_{44} \cdot d(Eg_{44})/dr$ an der unteren Grenze, und es wird

$$M = 4\pi k \cdot \frac{c^2}{2C^3} (1 - 3\lambda)\kappa. \quad (8)$$

Das ist aber nach (VII, 2) $M = 4\pi k C^{-2} G M$. Unsere Konstante k müßte also gleich $C^2/4\pi G$ sein: auch hier zeigt sich wieder das Wesen der Schwere als einer Scheinkraft; für $C = 1$ erhält man den üblichen Ansatz.

Dagegen wird im endlichen Weltraum die Gesamtmasse 0, da g_{44} auch am äußeren Weltsaum verschwindet. Das ist so zu verstehen, daß eine Massenanhäufung sowohl im Zentrum wie am Horizont auftritt, die aber durch eine negative Massendichte im Zwischengebiet aufgehoben wird. Teilt man das Integral in zwei Teile an der Grenze, wo sich die Anziehungen von Horizont und Zentrum gerade aufheben, wo also $d(Eg_{44})/dr$ gerade 0 wird, so werden beide Teile jeder für sich gleich 0, enthalten also beide ebensoviel positive wie negative Masse.

Ähnlich verhielt sich nach Abschnitt IV der Skalar R oder seine Differenz gegen den Wert $\frac{12}{r_{max}^2}$ de Sitters, so daß die dort gegebene vorläufige Definition der Massendichte wenigstens in großen Zügen das Richtige traf. Das liegt daran, daß sich $\text{Div Grad}(Eg_{44})$ mit Hilfe der Gl. (II, 3) als im wesentlichen von R abhängig erweist.

Macht man das Integral über die Massendichte dadurch eichinvariant, daß man die Eichfunktion E in die Divergenz des Gradienten einführt:

$$\frac{1}{r^2 \sqrt{g_{11} g_{44}}} \frac{d}{dr} \left(E r^2 \sqrt{\frac{g_{44}}{g_{11}}} \frac{d E g_{44}}{dr} \right),$$

so ändert sich nichts Wesentliches an den Ergebnissen dieses Abschnitts.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

119. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 26 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. OKTOBER 1942)



SPRINGER-VERLAG, BERLIN

1942

So einfach  *wird der Stabilisator angewendet:*

Der flüchtlige Spannungregler und Spannungsteiler

STABILOVOLT GMBH 

BERLIN W 35, LUTZOWSTR. 6A

Bestellungen kostenlos

Maßstäbe

auf Glas u. jedem anderen Material
in größter Präzision

Okularmikrometer, Objektmikrometer, Stufenmikrometer, Beugungsgitter, Strichplatten für Fernrohre, Fadenkreuze, Distanzkreuze

Über 30jährige Erfahrung in der Herstellung
von Spezialteilungen nach jeder Angabe

Albert Saß
Berlin-Steglitz

Filandastraße 32 - Fernsprecher 72 48 30

Promovierte Physiker und Diplom-Ingenieure der Fachrichtung Elektronenröhren und Hochfrequenztechnik für sofort oder später zur Mitarbeit an Forschungs- und Entwicklungsaufgaben gesucht. Für die ausgeschriebenen Posten kommen sowohl an selbständige Arbeit gewohnte als auch jüngere Herren in Frage. Bewerbungen mit Angabe der bisherigen Tätigkeit, des Hauptinteressengebietes und der Gehaltsansprüche sind zu richten an **Studiengesellschaft für Elektronengeräte m. b. H., Hamburg-Stellingen, Vogt-Kölln-Straße 30.**

Für die Leitung eines Teilbetriebes auf dem Gebiet der physikalischen Gastrennung und der Gaskompression suchen wir promovierten **Physiker** mit soliden Kenntnissen in Dauerstellung. Ausführliche Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Lichtbild, sowie Angabe des frühesten Eintrittstages sind zu richten unter dem Zeichen B 020 an die Midag, Mitteldtsch. Anz.-Ges., Leipzig C-1.

Zur Zeit ist Anzeigen-

Preisliste Nr. 3 gültig

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Physikalisch-optische Instrumente

Spiegel-Doppel-Monochromatoren mit Quarz-, Steinsalz- und Flintprismen.

Monochromatoren für das sichtbare, ultraviolette und ultrarote Gebiet. Spektral-Apparate, Spektrometer, Spektrographen mit Glas-, Quarz- und Fluorit-Optik.

Röntgen-Spektrographen und Röhren nach Professor M. Siegbahn. Linsen und Prismen aus Glas, Quarz, Quarzglas, Fluorit usw.

GEIGER-MÜLLER

**ZÄHL-
ROHRE**

*Original-Pressler nach Zeiller
Normalisierte Typen
für Strahlenforschung.*

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 5/1938

OTTO PRESSLER - LEIPZIG C 1

Bemerkungen zum Energie-Impuls-Tensor der Feldtheorien der Materie.

Von **Richard Iskraut** in Leipzig.

(Eingegangen am 18. Mai 1942.)

Ein von Belinfante angegebenes Verfahren zur Ermittlung des symmetrischen Energie-Impuls-Tensors wird diskutiert und vereinfacht unter einer einfachen Zusatzbedingung. Der Drehimpuls, seine Aufspaltung in Bahn- und Spin-Drehimpuls wird in Verbindung mit der Lokalisierung von Energie und Impuls behandelt.

1. *Einleitung.* Aus allgemeinen physikalischen Gründen (Energiesatz und Lorentz-Invarianz) muß von einer Feldtheorie verlangt werden, daß sie einen Energieimpulstensor besitzt. Die Existenz eines solchen ist unter allgemeinen Voraussetzungen von verschiedenen Forschern untersucht worden; die Untersuchungen sind durch Belinfante¹⁾ zu einem gewissen Abschluß gelangt. Wenn hierzu noch einmal das Wort ergriffen wird, so geschieht es, um zwei Punkte weiter zu klären. Der von Belinfante angegebene Tensor kann unter einer einfachen Zusatzbedingung [die im Grunde schon früher von Hilbert²⁾ erkannt wurde] sehr vereinfacht werden und erhält dann Eigenschaften, die man von einer physikalischen Theorie fordern möchte. Die Begriffe Bahn-Drehimpuls und Spin-Drehimpuls lassen sich in eindeutiger Weise festlegen.

Geleitet durch die Auffassung in der klassischen Mechanik, bei der man die Theorie vollständig durch Aufstellung eines Extremal-Prinzips darstellen kann, ist es üblich geworden, in analoger Weise für Wellentheorien eine Lagrange-Dichte L an die Spitze zu stellen und aus dem Extremal-Prinzip die gesamte Theorie abzuleiten. Nenne man die die Materieart charakterisierenden Wellengrößen oder Wellenfunktionen und die ersten Ableitungen derselben nach Ort und Zeit die Feldgrößen der Theorie, so soll die Lagrange-Dichte nur von den Feldgrößen abhängen. Für eine vollständige Theorie wird diese Dichte nicht explizite von den Koordinaten, d. h. von den Raumkoordinaten und von der Zeit, abhängen. Die Materiegleichungen oder Feldgleichungen erhält man dann aus dem Extremal-Prinzip durch Variation der Wellenfunktionen. Soll die Theorie geladene Materie beschreiben, so müssen die Wellenfunktionen komplex sein, und der Viererstrom ergibt sich aus dem

¹⁾ F. J. Belinfante, *Physica* 6, 887, 1939. — ²⁾ D. Hilbert, *Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse*, 1915, S. 395.

Extremal-Prinzip durch Variation nach den elektromagnetischen Wellenfunktionen (A_μ : elektromagnetisches Potential), welche in L in Verbindung mit den „eichinvarianten“ Ableitungen der materiellen Wellenfunktionen auftreten, da die Ableitungen in L durch die eichinvarianten Ableitungen zu ersetzen sind, um die Wechselwirkung zwischen Materie und Elektromagnetismus auszudrücken. Um eine abgeschlossene Theorie zu haben, wäre zu der Lagrange-Dichte der Materie die des Elektromagnetismus hinzuzufügen. Die Variation nach den A_μ führt für das abgeschlossene System: Materie und Elektromagnetismus auch auf Feldgleichungen, die angeben, wie der Strom von den materiellen Feldgrößen abhängt.

Zwecks Vervollständigung der Theorie müssen noch Energieimpuls und Drehimpuls definiert werden. Man benötigt hierzu den Energieimpulstensor. Belinfante¹⁾ hat angegeben, wie man für lorentz-invariante Theorien diesen Tensor zu ermitteln hat und gezeigt, daß er alle gewünschten Eigenschaften hat. Für ein abgeschlossenes System muß dieser Tensor divergenzfrei sein, was dafür sorgt, daß Gesamtenergie-Impuls zeitlich konstant bleibt. Der Drehimpuls folgt unter Benutzung des Tensors nach dem Schema $[r, p]$ (r : Ort, p : Impuls). Um die Erhaltung des Drehimpulses zu garantieren, muß der Energieimpulstensor symmetrisch sein. Die Symmetrie ist auch zu verlangen nach Erfordernissen der allgemeinen Relativitätstheorie. Es gibt einen Tensor, den sogenannten kanonischen Energieimpulstensor, durch den man Gesamtenergieimpuls definiert, dessen Divergenzfreiheit aus dem Extremal-Prinzip folgt. Dieser Tensor ist aber im allgemeinen nicht symmetrisch. Es besteht nun die Aufgabe, ihn durch einen Zusatztensor zu symmetrieren, der aber so geartet sein muß, daß er zum Gesamtenergieimpuls keinen Beitrag liefert.

In den uns bekannten Wellentheorien war es praktisch so, daß die Form des kanonischen Tensors sofort zeigte, wie der Zusatztensor auszusehen hatte. Hilbert²⁾ hat bei seinem Versuch, Elektromagnetismus als Wirkung von Gravitation zu erklären, den symmetrischen Tensor vermittelt Variation der Lagrange-Dichte, welche durch Variation nach den Gravitationspotentialen $g_{\mu\nu}$ verursacht wird, abgeleitet. Seine Lagrange-Dichte ist eine Funktion der $g_{\mu\nu}$ und der elektromagnetischen Potentialen A_μ und deren Ableitungen. Weyl³⁾ hat dieses Verfahren für Spinoren angewandt. Er benutzte eine Lagrange-Dichte ohne Massenglied, kann somit eine zweikomponentige Theorie formulieren, und hofft das Massenglied durch Gravi-

¹⁾ F. I. Belinfante, a. a. O. — ²⁾ D. Hilbert, a. a. O. — ³⁾ H. Weyl, ZS. f. Phys. 56, 330, 1929.

tation ersetzen zu können. Diese Verfahren ¹⁾ im Rahmen der allgemeinen Relativitätstheorie setzen die allgemeine Invarianz der Lagrange-Dichte voraus.

Belinfante hat ein Verfahren angegeben, um den kanonischen Tensor zu symmetrisieren für lorentz-invariante Theorien. Hilbert macht die Einschränkung in der Ausführung seines Verfahrens, daß die Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ in der Lagrange-Dichte nicht vorkommen. Das bedeutet; daß sich die Feldgrößen wie ortsgebundene Größen transformieren. In seinem Fall für Elektromagnetismus, aber im allgemeinen für vektorielle Theorien heißt das insbesondere, daß die Ableitungen der Vierervektor-Wellenfunktionen nur in der schiefsymmetrischen Form $(\partial_\mu \psi_\nu - \partial_\nu \psi_\mu) (\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu})$ vorkommen. Das ist in der Tat für die uns bekannten vektoriellen Theorien erfüllt: Maxwell-Theorie und Yukawa-Proca-Theorie.

Das Belinfantesche Symmetrisierungsverfahren macht keine solche Einschränkung für die Lagrange-Dichte. Im allgemeinen wird daher die Lagrange-Dichte bei der Übertragung in die allgemeine Relativitätstheorie die Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ enthalten. Der symmetrische Tensor wird auch im allgemeinen nicht nur Feldgrößen (Wellenfunktionen und deren erste Ableitungen) enthalten, sondern auch Ableitungen der Feldgrößen (zweite Ableitungen der Wellenfunktionen). Ist die Lagrange-Dichte phaseninvariant, so sind alle von ihr abgeleiteten Beziehungen und Größen eich-invariant. Für die Maxwell-Theorie sind die Feldgrößen A_μ und $B_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$. Schreibt man den Belinfanteschen symmetrischen Tensor in Anwesenheit von Elektromagnetismus und spaltet die eichinvarianten Ableitungen auf in gewöhnliche Ableitungen und elektromagnetisches Potential, so folgt im allgemeinen für den symmetrischen Tensor, daß A_μ und $\partial_\nu A_\mu$ in den Wechselwirkungsgliedern auftritt. Es treten demnach im allgemeinen Wechselwirkungen der Materie mit dem elektromagnetischen Feld auf, wie wir sie noch nicht kennen.

Setzt man die Einschränkung für L voraus, daß sie nur solche Art von Feldgrößen enthält, die sich wie ortsgebundene Größen transformieren (in der allgemeinen Relativitätstheorie die Hilbertsche Einschränkung, daß nur die $g_{\mu\nu}$, nicht aber deren Ableitungen vorkommen), so findet man einen sehr einfachen Zusatztensor, der den kanonischen Tensor symmetrisiert und divergenzfrei ist. Der symmetrische Tensor enthält nur Feldgrößen

¹⁾ Siehe Fußnoten 2 und 3 auf voriger Seite.

und weist die uns bekannten Wechselwirkungen mit dem elektromagnetischen Feld auf.

Die Drehimpulsdichte, gebildet mittelst des symmetrischen Energieimpulstensors, läßt sich in zwei Teile zerlegen: in den Teil, der mit dem kanonischen Tensor gebildet wird (Bahn-Drehimpulsdichte) und in den Teil, der mit dem Zusatztensor gebildet wird (Spin-Drehimpulsdichte). Die letztere Dichte enthält explizite die Koordinaten. Man würde aber erwarten, daß der Spin-Drehimpuls nicht explizite von den Koordinaten abhängt, d. h. unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems ist, im Gegensatz zum Bahn-Drehimpuls. Der Gesamt-Spin-Drehimpuls hat die gewünschte Eigenschaft, weil sich die Spin-Drehimpulsdichte umformen läßt in ein Glied, welches nicht explizite die Koordinaten enthält, und in eine räumliche Divergenz, welche keinen Beitrag zum Integral liefert. Bringt man den Drehimpuls in Zusammenhang mit Drehungen im Raum, so wird man auf einen Drehimpuls geführt, der nicht das Divergenzglied enthält. Der so gewonnene Integrand für den Gesamtdrehimpuls ist aber für die Maxwell-Theorie nicht eichinvariant, während es die Drehimpulsdichte, die aus dem symmetrischen Tensor gewonnen wird, ist. Diese Schwierigkeiten entstehen, wenn man lokalisiert, d. h. Dichten betrachtet. Für ebene Wellen verschwindet sogar die Spin-Drehimpulsdichte, die aus dem Tensor gewonnen wird. Für Gesamtdrehimpulse treten die genannten Schwierigkeiten nicht auf. Die Zerlegung der Drehimpulsdichte in Bahn-Drehimpulsdichte und Spin-Drehimpulsdichte ist also nicht sinnvoll, wohl aber ist es die Zerlegung des Drehimpuls in Bahn-Drehimpuls und Spin-Drehimpuls.

2. *Herstellung von symmetrischen Tensoren.* Für ein abgeschlossenes System muß die Lagrange-Dichte L invariant gegenüber einer räumlichen Drehung des Koordinatensystems sein. Wir setzen noch die Lorentz-Invarianz von L voraus und fordern daher, daß L invariant gegenüber einer infinitesimalen vierdimensionalen Drehung des Koordinatensystems sei.

Sind $x^{\mu'}$ die Koordinaten im neuen System, so lauten die Transformationsformeln für die Koordinaten:

$$x^{\mu} = x^{\mu'} + \delta x^{\mu'}, \quad \delta x^{\mu'} = \zeta^{\mu'} = s^{\mu\nu} x_{\nu}, \quad (1)$$

wo

$$s^{\mu\nu} = -s^{\nu\mu} \quad (2)$$

und $s^{\mu\nu}$ infinitesimal ist.

Lassen wir die Striche weg und schreiben

$$\delta x^{\mu} = -s^{\mu\nu} x_{\nu}, \quad (3)$$

so transformieren sich die Wellenfunktionen linear, und man kann nach Belinfante¹⁾ schreiben

$$\delta \psi = s^{\mu\nu} S_{\mu\nu} \psi, \quad (4)$$

wo $S_{\mu\nu}$ ein Operator, der auf die ψ wirkt, ist. Die Numerierung der Wellenfunktionen, weil unnötig, ist weggelassen worden. Das Ausdrücken der Transformationen der Wellenfunktionen durch den Operator $S_{\mu\nu}$ ist immer erlaubt, wenn die Transformationen linear sind. Die Eigenschaften des Operators im einzelnen hängen natürlich davon ab, was für eine Größe ψ ist, ob Vektor, Spinor oder Tensor. Für skalares ψ ist $S_{\mu\nu} = 0$. Für Vektoren und Spinoren gilt insbesondere:

$$\text{Vektoren: } S_{\mu\nu} \psi^\alpha = -\delta_\mu^\alpha \psi_\nu, \quad (5a)$$

$$\text{Spinoren: } S_{\mu\nu} \psi = \frac{1}{4} \alpha_5 \alpha_\mu \alpha_5 \alpha_\nu \psi, \quad (5b)$$

wobei

$$\alpha^0 = -\alpha_0 = 1, \quad \alpha^\mu = \alpha_\mu = i \gamma_4 \gamma_\mu \quad (\mu = 1, 2, 3), \quad \alpha^5 = \alpha_5 = \gamma_4.$$

Für die Transformation der Ableitungen gilt

$$\delta(\partial_\lambda \psi) = s^{\mu\nu} \partial_\lambda S_{\mu\nu} \psi - s_{\lambda\nu} \partial^\nu \psi;$$

da

$$-s_{\lambda\nu} \partial^\nu \psi = -s^{\mu\nu} \delta_{\mu\lambda} \partial_\nu \psi,$$

kann sie in der Form

$$\delta(\partial_\lambda \psi) = s^{\mu\nu} \{\partial_\lambda S_{\mu\nu} \psi - \delta_{\mu\lambda} \partial_\nu \psi\} \quad (6)$$

geschrieben werden.

Die vorausgesetzte Invarianz von L heißt unter Benutzung von (4), (6)

$$\delta L = \left[\frac{\partial L}{\partial \psi} S_{\mu\nu} \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\lambda \psi)} \partial_\lambda S_{\mu\nu} \psi + \bar{\Theta}_{\mu\nu} \right] s^{\mu\nu} = 0, \quad (7)$$

wobei

$$\bar{\Theta}_{\mu\nu} = -\frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} (\partial_\nu \psi). \quad (8)$$

Es sind in (7) und (8) die Glieder hinzuzudenken, die von den in L enthaltenen komplexkonjugierten Wellenfunktionen herrühren. Wir lassen im folgenden die komplexkonjugierten Glieder weg.

Mit der Bezeichnung

$$\Theta_{\mu\nu} = \bar{\Theta}_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} L \quad (9)$$

folgt aus (7) wegen $s^{\mu\nu} = -s^{\nu\mu}$, daß der Tensor

$$R_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + \frac{\partial L}{\partial \psi} S_{\mu\nu} \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\lambda \psi)} \partial_\lambda S_{\mu\nu} \psi \quad (10)$$

symmetrisch ist.

¹⁾ F. J. Belinfante, a. a. O.

Die Lorentz-Invarianz führt also auf ein Verfahren, um symmetrische Tensoren aus L aufzustellen. Das Verfahren ist natürlich nicht eindeutig, denn wegen $s^{\nu} = -s^{\nu}$ können immer symmetrische Zusatztensoren zu $R_{\mu\nu}$ hinzugefügt werden.

3. Herstellung von divergenzfreien Tensoren. Aus dem Extremal-Prinzip

$$\int L(\psi, \partial_\lambda \psi) d\Omega = \text{Extremum}, \quad (11)$$

wo $d\Omega = dx^0 dx^1 dx^2 dx^3$ das vierdimensionale Volumenelement bedeutet, lassen sich die Feldgleichungen ableiten durch Variation der ψ . Aus (11) folgt

$$\int \left\{ \frac{\partial L}{\partial \psi} \delta \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\lambda \psi)} \delta (\partial_\lambda \psi) \right\} d\Omega = 0,$$

und durch partielle Integration des zweiten Gliedes die Feldgleichungen

$$\frac{\partial L}{\partial \psi} - \partial_\lambda \left\{ \frac{\partial L}{\partial (\partial_\lambda \psi)} \right\} = 0. \quad (12)$$

Das ψ in (11) und (12) kann noch mit einem Index behaftet sein, welcher Vektorkomponenten, Spinorkomponenten usw. bedeuten kann. Enthält L noch die zu ψ komplexkonjugierten Größen oder auch andere Größen, wie z. B. adjungierte Größen, so gibt es zu (12) noch die komplexkonjugierte bzw. adjungierte Feldgleichung.

Den Tensor $\Theta_{\mu\nu}$ (9)

$$\Theta_{\mu}^{\nu} = - \frac{\partial L}{\partial (\partial_{\mu} \psi)} (\partial_{\nu} \psi) + \delta_{\mu}^{\nu} L, \quad (13)$$

bezeichnet man als kanonischen Energieimpulstensor. Er genügt

$$\partial_{\mu} \Theta_{\nu}^{\mu} = 0, \quad (14)$$

unter Berücksichtigung der Feldgleichung (12).

Für die Feldgleichungen (12), den Tensor Θ_{μ}^{ν} , und dessen Divergenzfreiheit braucht man nicht die Lorentz-Invarianz vorauszusetzen — die Komponenten von ψ können auf irgendwelche Art numeriert werden.

Gesamtenergieimpuls ¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \text{Energie: } E &= \int \Theta^{00} d\tau, \\ \text{Impuls: } P_{\nu} &= \int \Theta^0_{\nu} d\tau, \\ &(\text{d}\tau = dx^1 dx^2 dx^3) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

einer Theorie wird durch den Tensor Θ_{μ}^{ν} definiert. Wegen (14) bleibt er zeitlich konstant.

¹⁾ Die Definitionen (15) legen die Vorzeichen in (13) fest:

$$\int \partial_{\mu} \Theta_{\nu}^{\mu} d\tau = \int \partial_0 \Theta_{\nu}^0 d\tau = \dot{P}_{\nu} = \int \left(\frac{\partial L}{\partial x^{\nu}} \right)_{\text{explizite}} d\tau \sim - \int \frac{\partial V}{\partial x^{\nu}} = \text{Kraft}.$$

Mit den Definitionen

$$Z_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\lambda\mu\nu}, \quad (16)$$

$$H_{\lambda\mu\nu} = \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \psi)} S_{\mu\nu} \psi \quad (17)$$

lautet (10)

$$R_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu} \quad \text{symmetrisch} \quad (18)$$

wegen (12).

Aus dem Tensor $H_{\lambda\mu\nu}$ kann man drei divergenzfreie Tensoren der zweiten Stufe bilden, indem man jeweils schiefsymmetrische Ausdrücke in zwei Indizes hinschreibt:

$$H_{\lambda\mu\nu} - H_{\mu\lambda\nu}, \quad H_{\lambda\nu\mu} - H_{\mu\nu\lambda}, \quad H_{\nu\mu\lambda} - H_{\nu\lambda\mu}. \quad (19)$$

Die drei divergenzfreien Tensoren, die Ableitungen der schiefsymmetrischen Tensoren (19) sind, folgen:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\lambda\mu\nu} - \partial^\lambda H_{\mu\lambda\nu}, \quad \partial^\mu \Gamma_{\mu\nu} = 0, \quad (20a)$$

$$\Delta_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\lambda\nu\mu} - \partial^\lambda H_{\mu\nu\lambda}, \quad \partial^\mu \Delta_{\mu\nu} = 0, \quad (20b)$$

$$\chi_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\nu\mu\lambda} - \partial^\lambda H_{\nu\lambda\mu}, \quad \partial^\mu \chi_{\mu\nu} = 0. \quad (20c)$$

Der kanonische Tensor wird hierin nicht einbegriffen, da er sich nicht im allgemeinen als Ableitung eines schiefsymmetrischen Tensors schreiben läßt.

Es steht noch ein anderer Weg offen, divergenzfreie Tensoren zu bilden, nämlich das Extremal-Prinzip. Für eine infinitesimale Rotation des Koordinatensystems war nach Gl. (4) $\delta \psi = s^{\mu\nu} S_{\mu\nu} \psi$, wo sich $s^{\mu\nu}$ nach (1) schreiben läßt

$$s^{\mu\nu} = \partial^\nu \zeta^\mu (\zeta^\mu = s^{\mu\nu} x_\nu) \quad (21)$$

und

$$\delta \psi = \partial^\nu \zeta^\mu S_{\mu\nu} \psi. \quad (22)$$

Vollständig hingeschrieben gilt die Transformationsformel

$$\psi = (\partial^{\mu\nu} + s^{\mu\nu}) S_{\mu\nu} \psi'. \quad (23)$$

S^μ_μ ist demnach der Identitätsoperator

$$S^\mu_\mu \psi = \psi. \quad (24)$$

Man kann Gl. (22) als eine Variation der Wellenfunktion ansehen, wo jetzt ζ^μ nicht die spezielle Gestalt (21) hat, sondern eine beliebige Funktion der Koordinaten ist. Unter Benutzung der willkürlichen Ortsfunktion und

des Operators $S_{\mu\nu}$ kann man Variationen der Wellenfunktionen auf sechs einfache Weisen bilden:

$$\delta\psi: \left. \begin{array}{lll} 1. (\partial_\nu S_{\mu\nu}^\mu \psi) \zeta^\nu, & 2. (S_{\mu\nu} \psi) \partial^\mu \zeta^\nu, & 3. (S_{\mu\nu} \psi) \partial^\nu \zeta^\mu, \\ \downarrow & & \\ (\partial_\nu \psi) \zeta^\nu & & \\ 4. (S_{\mu\nu}^\mu \psi) \partial^\nu \zeta_\nu, & 5. (\partial^\nu S_{\mu\nu} \psi) \zeta^\mu, & 6. (\partial^\mu S_{\mu\nu} \psi) \zeta^\nu. \\ \downarrow & & \\ \psi \partial^\nu \zeta_\nu & & \end{array} \right\} \quad (25)$$

Die Variation 1. führt auf den kanonischen Tensor. Diese Variation $\delta\psi = (\partial_\nu \psi) \zeta^\nu$ führt zur Variation

$$\partial_\mu (\delta\psi) = (\partial_\mu \partial_\nu \psi) \zeta^\nu + (\partial_\nu \psi) \partial_\mu \zeta^\nu \quad (26)$$

des Gradienten. Aus dem Extremal-Prinzip folgt

$$\left. \begin{aligned} \int \delta L d\Omega &= \int \left\{ \frac{\partial L}{\partial \psi} (\partial_\nu \psi) \zeta^\nu + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\mu \psi)} (\partial_\mu \partial_\nu \psi) \zeta^\nu + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\mu \psi)} (\partial_\nu \psi) \partial_\mu \zeta^\nu \right\} d\Omega = 0, \\ &= \int \left\{ \partial_\mu (\delta_\nu^\mu L) \zeta^\nu + \frac{\partial L}{\partial (\partial_\mu \psi)} (\partial_\nu \psi) \partial_\mu \zeta^\nu \right\} d\Omega = 0, \\ &= \int \partial_\mu \left\{ \delta_\nu^\mu L - \frac{\partial L}{\partial (\partial_\mu \psi)} (\partial_\nu \psi) \right\} \zeta^\nu d\Omega = 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

durch partielle Integration. Da nun die ζ^ν beliebige Funktionen der Koordinaten sind, bedeutet (27), daß

$$\partial_\mu \left\{ \delta_\nu^\mu L - \frac{\partial L}{\partial (\partial_\mu \psi)} (\partial_\nu \psi) \right\} = \partial_\mu \Theta_\nu^\mu = 0, \quad (28)$$

vgl. (14).

Mit den anderen Variationen verfährt man analog. Insgesamt erhält man drei divergenzfreie nichtverschwindende Tensoren wie folgt:

$$\delta\psi = (\partial_\nu S_{\mu\nu}^\mu \psi) \zeta^\nu, \quad \Theta_{\mu\nu} = -\frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} (\partial_\nu \psi) + \delta_{\mu\nu} L, \quad \partial^\mu \Theta_{\mu\nu} = 0, \quad (29a)$$

$$\delta\psi = (S_{\mu\nu} \psi) \partial^\mu \zeta^\nu, \quad \Gamma_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\lambda\mu\nu} - \partial^\lambda H_{\mu\lambda\nu}, \quad \partial^\mu \Gamma_{\mu\nu} = 0, \quad (29b)$$

$$\delta\psi = (S_{\mu\nu} \psi) \partial^\nu \zeta^\mu, \quad \Delta_{\mu\nu} = \partial^\lambda H_{\lambda\nu\mu} - \partial^\lambda H_{\mu\nu\lambda}, \quad \partial^\mu \Delta_{\mu\nu} = 0. \quad (29c)$$

Die Tensoren $\Gamma_{\mu\nu}$ und $\Delta_{\mu\nu}$ wurden schon oben [Gl. (20)] aus der schiefen Symmetrie ihrer Bildung hergeleitet. Die anderen Variationen (25) geben nichts Neues. Der Tensor $\chi_{\mu\nu}$, Gl. (20c), kann nicht vermöge dieser Variationen erhalten werden, da sich einer der beiden Indizes der Differentiationen in $\partial^\mu \chi_{\mu\nu}$ auf den ersten Index in $H \dots$ beziehen müßte wegen der Bildung des Gradienten der variierten Funktion. Das ist aber nicht der Fall, wie der Vergleich mit Gl. (20c) zeigt.

Die Divergenzfreiheit der Tensoren $\Gamma_{\mu\nu}$ und $\Delta_{\mu\nu}$, obwohl sie auch aus dem Extremal-Prinzip abgeleitet wurde, hat im wesentlichen damit nichts zu tun, denn sie folgt schon aus der schiefen Symmetrie. Die Divergenzfreiheit von $\Theta_{\mu\nu}$ jedoch ist allein eine Folge des Extremal-Prinzips.

Man verfügt also über vier divergenzfreie Tensoren $\Theta_{\mu\nu}$, $\Gamma_{\mu\nu}$, $\Delta_{\mu\nu}$, $\chi_{\mu\nu}$, von denen keiner symmetrisch ist.

Das Belinfantesche Verfahren kann man nun so ausdrücken, daß er als Zusatztensor den schiefsymmetrisierten Tensor $Z_{\mu\nu}$, Gl. (16), betrachtet, ergänzt mit anderen Gliedern, die für sich symmetrisch sind, aber dafür sorgen, daß der Zusatztensor divergenzfrei wird, d. h. sich als Ableitung eines schiefsymmetrischen Tensors schreiben läßt. Belinfante¹⁾ definiert als symmetrischen Energieimpulstensor

$$T_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + \Phi_{\mu\nu}, \quad (30)$$

wo

$$\Phi_{\mu\nu} = \partial^\lambda \mathcal{E}_{\lambda\mu\nu} \quad (31)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_{\lambda\mu\nu} &= \frac{1}{2} \{ (H_{\lambda\mu\nu} - H_{\mu\lambda\nu}) - (H_{\lambda\nu\mu} - H_{\mu\nu\lambda}) + (H_{\nu\mu\lambda} - H_{\nu\lambda\mu}) \}, \\ \Phi_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \{ \Gamma_{\mu\nu} - \Delta_{\mu\nu} + \chi_{\mu\nu} \}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Diese Schreibweise läßt die Divergenzfreiheit leicht erkennen:

$$\partial^\mu \Phi_{\mu\nu} = 0. \quad (33)$$

Eine Umgruppierung der Glieder in (32) läßt die Symmetrie von $T_{\mu\nu}$ hervortreten [vgl. (18)]:

$$T_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} (Z_{\mu\nu} - Z_{\nu\mu}) + \frac{1}{2} \partial^2 (H_{\mu\nu\lambda} + H_{\nu\mu\lambda} - H_{\mu\lambda\nu} - H_{\nu\lambda\mu}). \quad (34)$$

Außer Symmetrie und Divergenzfreiheit muß der symmetrische Energieimpulstensor noch einer anderen Bedingung genügen, und zwar der, daß er denselben Gesamtenergieimpuls liefert wie der kanonische Tensor $\Theta_{\mu\nu}$, da der Gesamtenergieimpuls durch diesen definiert wurde [Gl. (15)]

$$\int T_0, d\tau = \int \Theta_0, d\tau, \quad \text{d. h.} \quad \int \Phi_0, d\tau = 0, \quad (35)$$

und das ist in der Tat erfüllt:

$$\int \Phi_0, d\tau = \int \partial^i \mathcal{E}_{i0}, d\tau = \int \partial^i \mathcal{E}_{i0}, d\tau + \int \partial^0 \mathcal{E}_{00}, d\tau$$

wobei $i = 1, 2, 3$, $d\tau = dx^1 dx^2 dx^3$, $x^0 = -x_0 = ct$.

Das erste Integral verschwindet, da der Integrand eine räumliche Divergenz ist und der zweite auch wegen $\mathcal{E}_{\lambda\mu\nu} = -\mathcal{E}_{\mu\lambda\nu}$.

¹⁾ F. J. Belinfante, a. a. O.

4. *Der Energieimpulstensor und sein Ausdruck durch Feldgrößen.* Bei der Aufstellung des Extremal-Prinzips haben wir die Lagrange-Dichte als Funktion der Wellenfunktionen und deren ersten Ableitungen angesetzt. Diese Variablen, Wellenfunktion und deren erste Ableitungen, wollen wir als Feldgrößen bezeichnen. Das Extremal-Prinzip bzw. die Feldgleichung bestimmt die Art der Verknüpfung dieser Variablen. Es wäre zu wünschen, daß sich alle physikalisch sinnvollen Größen durch die Feldgrößen ausdrücken lassen. Der kanonische Tensor, durch den Gesamtenergieimpuls definiert wurde, ist offensichtlich nur von den Feldgrößen abhängig. Für den Belinfanteschen symmetrischen Tensor ist dies nicht im allgemeinen richtig, wegen des Auftretens von zweiten Ableitungen der Wellenfunktion in dem Zusatztensor $\Phi_{\mu\nu}$. Nur der erste Teil des Zusatz-tensors, das schiefsymmetrisierte $Z_{\mu\nu}$, enthält ausschließlich Feldgrößen:

$$\left. \begin{aligned} Z_{\mu\nu} &= \partial^\lambda H_{\lambda\mu\nu} = \partial^\lambda \left\{ \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \psi)} S_{\mu\nu} \psi \right\} = \frac{\partial L}{\partial \psi} S_{\mu\nu} \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \psi)} \partial^\lambda S_{\mu\nu} \psi, \\ Z_{\nu\mu} &= \partial^\lambda H_{\lambda\nu\mu} = \partial^\lambda \left\{ \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \psi)} S_{\nu\mu} \psi \right\} = \frac{\partial L}{\partial \psi} S_{\nu\mu} \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \psi)} \partial^\lambda S_{\nu\mu} \psi. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

unter Benutzung der Feldgleichung.

Die Glieder des anderen Teiles des Zusatzensors, der für sich symmetrisch ist, enthalten im allgemeinen zweite Ableitungen. Es ist z. B. [Gl. (35)]

$$\left. \begin{aligned} \partial^\lambda H_{\mu\lambda\nu} &= \partial^\lambda \left\{ \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} S_{\lambda\nu} \psi \right\} = \partial^\lambda \left\{ \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} \right\} S_{\lambda\nu} \psi + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} \partial^\lambda S_{\lambda\nu} \psi \\ &= \frac{\partial^2 L}{\partial \psi \partial (\partial^\mu \psi)} (S_{\lambda\nu} \psi) (\partial^\lambda \psi) + \\ &\quad + \frac{\partial^2 L}{\partial (\partial^\alpha \psi) \partial (\partial^\mu \psi)} (S_{\lambda\nu} \psi) (\partial^\lambda \partial^\alpha \psi) + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \psi)} \partial^\lambda S_{\lambda\nu} \psi. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Der symmetrische Tensor $R_{\mu\nu}$ [Gl. (18)] enthält wegen (36) nur Feldgrößen. Die zweiten Ableitungen der Wellenfunktion würden gar nicht vorkommen, wenn der Tensor $R_{\mu\nu}$ als symmetrischer Energieimpulstensor benutzt werden könnte. Das ist aber im allgemeinen nicht möglich, da $Z_{\mu\nu}$ nicht divergenzfrei ist. Ist nun $H_{\lambda\mu\nu}$ schiefsymmetrisch in den beiden ersten Indizes, so kann $R_{\mu\nu}$ als symmetrischer Energieimpulstensor benutzt werden, denn dann ist nicht nur $\partial^\mu R_{\mu\nu} = 0$, sondern auch $Z_{\mu\nu}$ gibt keinen Beitrag zum Gesamtenergieimpuls. Mit dieser Einschränkung sind

$T_{\mu\nu}$ und $R_{\mu\nu}$ identisch wegen des Verschwindens des symmetrischen Anteiles des Zusatztensors $\Phi_{\mu\nu}$:

$$\left. \begin{aligned} T_{\mu\nu} &= R_{\mu\nu} = \Theta_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu}, \\ \partial^\mu R_{\mu\nu} &= 0, \quad R_{\mu\nu} \text{ symmetrisch}, \\ \int R_0 \, d\tau &= \int \Theta_0 \, d\tau, \\ H_{\lambda\mu\nu} &= -H_{\mu\lambda\nu} \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

solange

Der symmetrische Energieimpulstensor hat demnach eine besonders einfache Form und enthält nur Feldgrößen, wenn

$$H_{\lambda\mu\nu} + H_{\mu\lambda\nu} = \frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \varphi)} S_{\mu\nu} \varphi + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \varphi)} S_{\lambda\nu} \varphi = 0. \quad (99)$$

Für vektorielle Theorien bedeutet (37), daß

$$\frac{\partial L}{\partial (\partial^\lambda \varphi^\mu)} + \frac{\partial L}{\partial (\partial^\mu \varphi^\lambda)} = 0. \quad (40)$$

Es kommen also die Ableitungen nur in der schiefssymmetrischen Form $(\partial_\mu \varphi_\lambda - \partial_\lambda \varphi_\mu)$ vor. Das ist zutreffend in den uns bekannten vektoriellen Theorien: Maxwell-Theorie und Proca-Yukawa-Theorie. In beiden Theorien gibt es 10 Feldgrößen bestehend aus einem Vierervektor und dem Sechser-tensor der schiefssymmetrischen Ableitungen des Vierervektors. Die Dirac-Theorie weist einen Tensor $H_{\lambda\mu\nu}$ auf, der in allen Indizes schiefssymmetrisch ist.

5. Vorhandensein von Elektromagnetismus¹⁾. Dem Vorhandensein von Elektromagnetismus kann man Rechnung tragen, indem man die Ableitungen durch die eichinvarianten Ableitungen ersetzt:

$$\left. \begin{aligned} \partial_\mu \varphi &\rightarrow D_\mu \varphi = (\partial_\mu + i\eta A_\mu) \varphi, \\ \partial_\mu \varphi^* &\rightarrow D_\mu^* \varphi^* = (\partial_\mu - i\eta A_\mu) \varphi^*, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

wobei $\eta = \frac{e}{\hbar c}$ und A_μ das elektromagnetische Potential sind. Die elektromagnetischen Feldstärken treten auf wegen der Nichtvertauschbarkeit der eichinvarianten Ableitungen

$$(D_\mu D_\nu - D_\nu D_\mu) \varphi = i\eta B_{\mu\nu} \varphi, \quad (42)$$

wo

$$B_{\mu\nu} = (\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu) \quad (43)$$

der Sechservektor der elektromagnetischen Feldstärken ist.

Die Phaseninvarianz von L , d. h. Invarianz gegenüber der Transformation

$$\left. \begin{aligned} \varphi &\rightarrow \varphi e^{i\alpha}, \\ \varphi^* &\rightarrow \varphi^* e^{-i\alpha}, \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

¹⁾ W. Pauli, Huitieme Conseil de Physique Solvay. — Bericht über die allgemeinen Eigenschaften der Elementarteilchen.

wo α eine Konstante ist, führt auf die für die Erhaltung des Stromes wichtige Beziehung

$$\frac{\partial L}{\partial \psi} \psi + \frac{\partial L}{\partial (D_\mu \psi)} (D_\mu \psi) = \frac{\partial L}{\partial \psi^*} \psi^* + \frac{\partial L}{\partial (D_\mu^* \psi^*)} (D_\mu^* \psi^*). \quad (45)$$

Die elektromagnetischen Feldstärken $B_{\mu\nu}$ bestimmen nicht eindeutig die Potentiale A_μ , denn sie sind invariant gegenüber $A_\mu \rightarrow A_\mu - \frac{1}{\eta} \partial_\mu \alpha$, wo α jetzt eine Koordinatenfunktion ist. Ist L invariant gegenüber Phasentransformation mit konstanter Phase, so ist L auch eichinvariant, d. h. invariant gegenüber der Transformation

$$\left. \begin{aligned} \psi &\rightarrow \psi e^{i\alpha}, \\ \psi^* &\rightarrow \psi^* e^{-i\alpha}, \quad A_\mu \rightarrow A_\mu - \frac{1}{\eta} \partial_\mu \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Aus dem Extremal-Prinzip, wo in L jetzt die Ableitungen durch die eichinvarianten Ableitungen ersetzt sind, ergeben sich die Feldgleichungen

$$\frac{\partial L}{\partial \psi} - D_\mu^* \left\{ \frac{\partial L}{\partial (D_\mu \psi)} \right\} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial \psi^*} - D_\mu \left\{ \frac{\partial L}{\partial (D_\mu^* \psi^*)} \right\} = 0, \quad (47)$$

bei Variation der Wellenfunktion und der komplexkonjugierten Funktion unter Festhaltung von A_μ .

Die Definitionen der aus L abgeleiteten Tensoren bleiben unverändert, nur daß die eichinvarianten Ableitungen eingesetzt werden. Im Falle des kanonischen Tensors wird dadurch Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und der Materie eingeführt, wobei aber nicht das abgeschlossene System Materie und Elektromagnetismus betrachtet wird, sondern nur das System der Materie. Es sind dann äußere Kräfte auf die Materie wirkend und der kanonische Tensor kann nicht mehr divergenzfrei sein. Der kanonische Tensor

$$\Theta_{\mu\nu} = - \frac{\partial L}{\partial (D^\mu \psi)} (D_\nu \psi) - \frac{\partial L}{\partial (D^{\mu*} \psi^*)} (D_\nu^* \psi^*) + \delta_{\mu\nu} L \quad (48)$$

genügt jetzt der Beziehung

$$\partial^\mu \Theta_{\mu\nu} = B_{\nu\mu} s^\mu, \quad (49)$$

wo

$$s^\mu = i\eta \left\{ \frac{\partial L}{\partial (D_\mu \psi)} \psi - \frac{\partial L}{\partial (D_\mu^* \psi^*)} \psi^* \right\}, \quad (50)$$

wegen der Nichtvertauschbarkeit der eichinvarianten Ableitungen [Gl. (42)].

Der physikalische Sinn von Gl. (49) verlangt, daß s^μ als Viererstrom aufgefaßt wird. Aus den Feldgleichungen der Maxwell-Theorie folgt, daß $\partial_\mu s^\mu = 0$, obwohl in der Lagrange-Dichte für das Maxwell-Feld der Viererstrom nur als Parameter erscheint. Das Extremal-Problem des Elektro-

magnetismus hat demnach nur eine Lösung, wenn $\partial_\mu s^\mu = 0$. Die Erhaltung des Stromes muß also aus der Theorie der Materie entspringen. Man wird diesem Kriterium in sehr allgemeiner Weise gerecht, nämlich durch die Phaseninvarianz. Die Divergenzfreiheit des Stromes folgt aus der Phaseninvarianz, d. h. unter Berücksichtigung der Gleichung (45) und den Feldgleichungen, wobei das letztere natürlich keine Einschränkung der Theorie auferlegt. Damit weiterhin der kanonische Tensor zur Definition von Gesamtenergieimpuls benutzt werden kann, muß die Divergenzfreiheit des Belinfanteschen Zusatztensors $\Phi_{\mu\nu}$ bzw. des Zusatztensors $Z_{\mu\nu}$ auch bei Anwesenheit von Elektromagnetismus erfüllt sein. Daran wird aber nichts geändert, da die schiefe Symmetrie durch die Einführung der eichinvarianten Ableitungen nicht beeinflusst wird.

Im letzten Abschnitt wurde das Auftreten von Wellenfunktionen und deren Ableitungen im symmetrischen Tensor behandelt. Der Belinfantesche Zusatztensor, und damit der symmetrische Tensor, enthält im allgemeinen Ableitungen der Feldgrößen [s. Gl. (87)]. Glieder des Belinfanteschen Energieimpulstensors enthalten also Faktoren, wie z. B. $D^\mu D^\nu \psi$ bei Anwesenheit von Elektromagnetismus. Spaltet man diesen Ausdruck auf in gewöhnliche Ableitungen und elektromagnetisches Potential, so treten im allgemeinen Kombinationen wie $\partial^\mu A^\nu$ auf. Außer der ungewünschten Eigenschaft, daß im Energieimpulstensor zweite Ableitungen der Wellenfunktionen vorkommen, kommt noch hinzu, daß Ableitungen des elektromagnetischen Potentials auftreten, die sich nicht zum Sechser-tensor $B^{\mu\nu} = (\partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu)$ ergänzen lassen. Es kommen also elektromagnetische Größen vor, die verschieden sind von den 10 Feldgrößen der Maxwell-Theorie: A_μ und $B^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu$. Das bedeutet, daß im allgemeinen Wechselwirkungen zwischen Materie und Elektromagnetismus in einer Form existieren können, wie wir sie noch nicht kennen. Wegen des alleinigen Auftretens von Feldgrößen im Zusatztensor $Z_{\mu\nu}$ besteht diese Schwierigkeit nicht, wenn $R_{\mu\nu}$ der symmetrische Energieimpulstensor ist, d. h. unsere Nebenbedingung erfüllt ist.

6. *Der Drehimpuls und seine Zerlegung in Bahn- und Spinanteil.* Gesamtenergieimpuls wurde definiert vermöge des kanonischen Energieimpulstensors. Wir verlangten jedoch zwecks Vervollständigung der Theorie einen symmetrischen divergenzfreien Tensor, und um mit der Definition von Gesamtenergieimpuls in Einklang zu bleiben, mußten kanonischer Tensor und symmetrischer Tensor auf denselben Wert dieser Integralgröße führen. Betrachten wir die Dichten, so erkennt man, daß für sie eine gewisse

Willkür offengelassen wird bei gleichzeitiger Eindeutigkeit der Integralwerte. Die Einführung von Drehimpulsen verlangt eine Einschränkung dieser Willkür, denn seine Erhaltung bedarf eines symmetrischen Tensors als hinreichender Bedingung, oder Symmetrie des Raumintegrals als notwendiger Bedingung. Der Drehimpuls steigert also die Lokalisierung.

$$J_{\mu\nu} = \int \{x_\mu T^0_\nu - x_\nu T^0_\mu\} d\tau \quad (51)$$

sei der Drehimpuls, wobei wir $\mu, \nu = 0, 1, 2, 3$ meinen, obwohl eigentlich nur $\mu, \nu = 1, 2, 3$ einen geläufigen physikalischen Sinn hat. Die zeitliche Konstanz des Drehimpuls

$$\partial_0 J_{\mu\nu} = \int \{T_{\mu\nu} - T_{\nu\mu}\} d\tau = 0 \quad (52)$$

verlangt die Symmetrie des räumlichen Integrals des Energieimpulstensors (dabei wurde $\partial^\mu T_{\mu\nu} = 0$ benutzt und die räumliche Divergenz weggelassen). Hinreichend ist, daß der Energieimpulstensor symmetrisch sei. Die allgemeine Relativitätstheorie, die die Lokalisierung noch weiter treibt, verlangt noch, daß die Symmetrie notwendig sei.

Die Zusammensetzung des symmetrischen Energieimpulstensors aus kanonischem Tensor und Zusatztensor erlaubt es, den Drehimpuls in zwei Teile zu zerlegen:

$$J_{\mu\nu} = L_{\mu\nu} + K_{\mu\nu}, \quad (53)$$

wobei

$$L_{\mu\nu} = \int \{x_\mu \Theta^0_\nu - x_\nu \Theta^0_\mu\} d\tau = \int l_{\mu\nu} d\tau, \quad (54)$$

und

$$K_{\mu\nu} = \int \{x_\mu \Phi^0_\nu - x_\nu \Phi^0_\mu\} d\tau = \int k_{\mu\nu} d\tau. \quad (55)$$

Diese Aufspaltung soll die Zerlegung des Drehimpuls in Bahn-Drehimpuls und Spin-Drehimpuls bedeuten; in anderen Worten, wir definieren als Bahn-Drehimpuls diejenige Größe, die aus dem kanonischen Tensor gewonnen wird, und als Spin-Drehimpuls die Größe, die aus der Differenz zwischen symmetrischem und kanonischem Tensor erfolgt. Zunächst scheint der Ausdruck für $K_{\mu\nu}$ ein befremdendes Aussehen für den Spin-Drehimpuls zu haben, denn man würde erwarten, daß seine Dichte nicht explizite von den Koordinaten abhängt. Der Bahn-Drehimpuls ist wesentlich durch das Bezugssystem bestimmt, aber vom Spin wäre zu erwarten, daß er eine Eigenschaft des Feldes sei, oder wenn man zum Teilchenbild übergeht, bedeutet, daß er verursacht ist durch „innere“ Freiheitsgrade des Teilchens.

Diese Erwartung ist erfüllt, wenn wir Integralwerte betrachten. Die Spin-Drehimpulsdichte läßt sich umformen vermöge der Definition des Zusatzensors $\Phi_{\mu\nu}$ als Ableitung des schiefsymmetrischen Tensors $\Xi_{\lambda\mu\nu}$

$$K_{\mu\nu} = \left\{ (H_{\mu\nu}^0 - H_{\nu\mu}^0) + \partial^i [\Xi_{i\nu}^0 x_\mu - \Xi_{i\mu}^0 x_\nu] \right\} d\tau, \quad i = 1, 2, 3. \quad (56)$$

Zwecks Ausrechnung von Integralwerten lautet also der Drehimpuls

$$J_{\mu\nu} = \int (x_\mu \Theta_\nu^0 - x_\nu \Theta_\mu^0) d\tau + \int (H_{\mu\nu}^0 - H_{\nu\mu}^0) d\tau. \quad (57)$$

Wegen der Lokalisierung von Energie und Impuls, die durch den symmetrischen Tensor erreicht wird, ist es angebracht

$$\left. \begin{aligned} k_{\mu\nu} &= x_\mu \partial^\lambda \Xi_{\lambda\nu}^0 - x_\nu \partial^\lambda \Xi_{\lambda\mu}^0 \\ &= (H_{\mu\nu}^0 - H_{\nu\mu}^0) + \partial^i (x_\mu \Xi_{i\nu}^0 - x_\nu \Xi_{i\mu}^0) \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

als Spin-Drehimpulsdichte zu bezeichnen.

Ist die Lagrange-Dichte phaseninvariant, so ist es auch $\Xi_{\lambda 0 \nu}$. Da die Spin-Drehimpulsdichte durch Ableitungen von phaseninvarianten Größen ausgedrückt wird, verschwindet sie für ebene Wellenfeldgrößen. Diese Tatsache zeigt schon, daß die Spin-Drehimpulsdichte kein rechter sinnvoller Begriff ist, wenn man lokalisiert. Für die Ausrechnung von Integralwerten müssen die Feldgrößen im Unendlichen verschwinden, und das erlaubt uns den Ausdruck (57) zu benutzen.

Der Integrand des Spin-Drehimpuls in Gl. (57) kann mit kanonisch-konjugierten Größen geschrieben werden. Der Spin-Drehimpuls ist

$$K_{\mu\nu} = \int \pi (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu}) \psi d\tau, \quad (59)$$

wo

$$\pi = \frac{\partial L}{\partial (\partial_0 \psi)} \quad (60)$$

die zu ψ kanonisch-konjugierte Größe ist. Dementsprechend wollen wir

$$\bar{k}_{\mu\nu} = \pi (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu}) \psi = H_{\mu\nu}^0 - H_{\nu\mu}^0 \quad (61)$$

die kanonische Spin-Drehimpulsdichte nennen.

Der Drehimpuls wurde durch den Energieimpulstensor gewonnen. Er kann aber auch allgemein im Zusammenhang mit Drehungen im Raum gebracht werden, und zwar mit einem Operator, der eine Drehung des Systems im Raum bewirkt. Bei Benutzung der Operatorschreibweise, indem der Drehimpuls durch $(x p_y - y p_x) \rightarrow \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ dargestellt wird, wie es z. B. in der Schrödinger-Theorie zutrifft, erfolgen bekanntlich Integralwerte für den Drehimpuls. Ausgehend von den Vertauschungsregeln

für den Drehimpuls liefert die Matrizenschreibweise ganz- und halbzahlige Eigenwerte. Dieser Drehimpuls umfaßt also mehr als den Bahn-Drehimpuls — denjenigen Drehimpuls, der zurück geführt werden kann auf Bahnbewegungen. Wir werden zugleich sehen, daß, wenn die Wellenfunktion ein Skalar ist, der Operator, der eine Drehung hervorbringt, äquivalent ist dem Operator des Bahn-Drehimpulses. Ist die Wellenfunktion mehrkomponentig, so werden die Komponenten der Wellenfunktion in bestimmter Weise transformiert bei einer Drehung, was im einzelnen davon abhängt, ob die Wellenfunktion ein Vektor, Spinor oder Tensor ist. Die Auswirkung der Drehung in der Transformation der mehrkomponentigen Wellenfunktion steht in Zusammenhang mit der kanonischen Spin-Drehimpulsdichte, während der Operator, der nur die Transformation der Ableitungen berücksichtigt, in Beziehung zu der Bahn-Drehimpulsdichte steht.

Man führe eine infinitesimale Drehung des Systems durch, die charakterisiert ist durch die schiefssymmetrische Matrix $s^{\mu\nu}$. Das System werde um einen Winkel gedreht, der der Strecke

$$\delta x^\mu = -s^{\mu\nu} x_\nu \quad (62)$$

entspricht. Dabei geht die Wellenfunktion ψ über in $\psi + s^{\mu\nu} S_{\mu\nu} \psi$. Nach der Drehung wird die Wellenfunktion am Punkte x^μ den Wert haben, den sie vorher am Punkte $x^\nu - \delta x^\mu$ hatte. Die Drehung verursacht also die Veränderung

$$\delta \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} s^{\mu\nu} x_\nu + s^{\mu\nu} S_{\mu\nu} \psi \quad (63)$$

der Wellenfunktion. Der erste Term rührt also davon her, daß sich die Wellenfunktion auf einen anderen Ort bezieht, während der zweite Term bestimmt ist durch die Transformation der Komponenten von ψ , wenn es mehrkomponentigen Charakter besitzt. Gl. (63) läßt sich schreiben

$$\delta \psi = j_{\mu\nu} \psi s^{\mu\nu}, \quad (64)$$

wobei $j_{\mu\nu}$ ein Operator mit der Eigenschaft

$$j_{\mu\nu} \psi = [-(x_\mu \partial_\nu - x_\nu \partial_\mu) + (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu})] \psi \quad (65)$$

ist. Für skalare Theorien fällt der zweite Term weg und wir haben den Drehimpulsoperator, der auf Bahnbewegungen zurückgeführt werden kann, wie es in der Schrödinger-Theorie der Fall ist. Der zweite Teil des Drehimpulsoperators, der nur für mehrkomponentige Wellenfunktionen vorkommt, ist der Spin-Drehimpulsoperator.

Der Zusammenhang mit den Überlegungen des vorigen Abschnitts ist der folgende: Man multipliziere den Ausdruck (65) mit der zu ψ kanonisch-konjugierten Größe. Das Ergebnis deckt sich mit der Drehimpulsdichte, nur fehlt jetzt das Divergenzglied.

$$\pi j_{\mu\nu} \psi = -\pi (x_\mu \partial_\nu - x_\nu \partial_\mu) \psi + \pi (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu}) \psi. \quad (66)$$

Die Drehimpulsdichte ist

$$-\pi (x_\mu \partial_\nu - x_\nu \partial_\mu) \psi + \pi (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu}) + \partial^\lambda \{x_\mu \Xi_{\lambda\nu}^0 - x_\nu \Xi_{\lambda\mu}^0\}. \quad (67)$$

Der Ausdruck (66) folgt auch als Drehimpulsoperator im Rahmen der Quantentheorie der Wellenfelder¹⁾. Die kanonische Drehimpulsdichte (66) enthält nur Feldgrößen, während das nicht im allgemeinen für die Drehimpulsdichte (67) zutrifft. Zusammengefaßt können wir jetzt behaupten, daß, obwohl Ableitungen der Feldgrößen im Belinfanteschen symmetrischen Tensor im allgemeinen vorkommen, alle physikalischen Integralwerte: Energieimpuls und Drehimpuls nur Feldgrößen enthalten. Die Viererstromdichte enthält auch nur Feldgrößen [Gl. (48)]. Genügt die Lagrange-Dichte der Einschränkung, daß der Tensor schiefsymmetrisch in den beiden ersten Indizes ist, dann benutzt man den symmetrischen Tensor $R_{\mu\nu}$ [Gl. (18)] zwecks Ausrechnung der Drehimpulse. Die Drehimpulsdichte lautet

$$-\pi (x_\mu \partial_\nu - x_\nu \partial_\mu) \psi + \pi (S_{\mu\nu} - S_{\nu\mu}) \psi - \partial^\lambda \{x_\mu H_{\lambda\nu}^0 - x_\nu H_{\lambda\mu}^0\} \quad (68)$$

unter diesen Umständen — sie enthält also nur Feldgrößen —, aber die kanonische Drehimpulsdichte stimmt mit (66) überein.

7. Zusammenfassung wichtiger Größen der bekannten Theorien. Zwecks Vergleichs und Überblicks seien die Größen: Lagrange-Dichte L , kanonischer Tensor $\Theta_{\mu\nu}$, schiefsymmetrischer Tensor $H_{\lambda\mu\nu}$, Zusatztensor $Z_{\mu\nu}$, symmetrischer Tensor $T_{\mu\nu}$, Viererstrom S^μ und kanonische Drehimpulsdichte (Bahn-Drehimpulsdichte l_{ik} , kanonische Spin-Drehimpulsdichte \bar{k}_{ik}) für die skalare, Maxwell-, Yukawa- und Dirac-Theorie zusammengestellt.

a) Skalare Theorie:

$$L = -(D^\lambda \psi^*) (D_\lambda \psi) - \kappa^2 \psi^* \psi,$$

$$\Theta_{\mu\nu} = (D_\mu \psi^*) (D_\nu \psi) + (D_\nu \psi^*) (D_\mu \psi) + \delta_{\mu\nu} L; \quad \Theta_{\mu\nu} = \Theta_{\nu\mu},$$

$H_{\lambda\mu\nu}, Z_{\mu\nu}$ nicht vorhanden,

$$S^\mu = i\eta \{(D^\mu \psi) \psi^* - (D^\mu \psi^*) \psi\},$$

$$l_{ik} = x_i \{(D^0 \psi^*) (D_k \psi) + (D_k \psi^*) (D^0 \psi)\} - \\ - x_k \{(D^0 \psi^*) (D_i \psi) + (D_i \psi^*) (D^0 \psi)\},$$

\bar{k}_{ik} nicht vorhanden.

¹⁾ W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. 59, 168, 1930.

b) *Maxwell-Theorie* ($B_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu$):

$$L = -\frac{1}{2} B^{\alpha\lambda} B_{\alpha\lambda},$$

$$\Theta_{\mu\nu} = B_{\mu\lambda} D_\nu A^\lambda + \delta_{\mu\nu} L,$$

$$H_{\lambda\mu\nu} = B_{\lambda\mu} A_\nu,$$

$$Z_{\mu\nu} = -B_{\mu\lambda} D^\lambda A_\nu,$$

$$T_{\mu\nu} = B_{\mu\lambda} B_\nu{}^\lambda + \delta_{\mu\nu} L,$$

s^μ nicht vorhanden für Vakuum,

$$l_{ik} = x_i B^0{}_\lambda D_k A^\lambda - x_k B^0{}_\lambda D_i A^\lambda.$$

$$\bar{k}_{ik} = B^0{}_i A_k - B^0{}_k A_i.$$

c) *Yukawa-Theorie* ($\mathfrak{G}_{\mu\nu} = D_\mu U_\nu - D_\nu U_\mu$):

$$L = -\frac{1}{2} \mathfrak{G}^{\alpha\lambda*} \mathfrak{G}_{\alpha\lambda} - \kappa^2 U^{\alpha*} U_\alpha,$$

$$\Theta_{\mu\nu} = \mathfrak{G}_{\mu\lambda}^* D_\nu U^\lambda + \mathfrak{G}_{\mu\lambda} D_\nu U^{\lambda*} + \delta_{\mu\nu} L,$$

$$H_{\lambda\mu\nu} = \mathfrak{G}_{\lambda\mu}^* U_\nu + \mathfrak{G}_{\lambda\mu} U_\nu^*,$$

$$Z_{\mu\nu} = -\mathfrak{G}_{\mu\lambda}^* D^\lambda U_\nu - \mathfrak{G}_{\mu\lambda} D^\lambda U_\nu^* + \kappa^2 (U_\mu^* U_\nu + U_\mu U_\nu^*),$$

$$T_{\mu\nu} = \mathfrak{G}_{\mu\lambda}^* \mathfrak{G}_\nu{}^\lambda + \mathfrak{G}_{\mu\lambda} \mathfrak{G}_\nu{}^{\lambda*} + \kappa^2 (U_\mu^* U_\nu + U_\mu U_\nu^*) + \delta_{\mu\nu} L,$$

$$s^\mu = i\eta \{ \mathfrak{G}^{\mu\lambda} U_\lambda^* - \mathfrak{G}^{\mu\lambda*} U_\lambda \},$$

$$l_{ik} = x_i \{ \mathfrak{G}^{0\lambda*} D_k U^\lambda + \mathfrak{G}^{0\lambda} D_k U^{\lambda*} \} -$$

$$- x_k \{ \mathfrak{G}^{0\lambda*} D_i U^\lambda + \mathfrak{G}^{0\lambda} D_i U^{\lambda*} \},$$

$$\bar{k}_{ik} = (\mathfrak{G}^0{}_i U_k + \mathfrak{G}^0{}_i U_k^*) - (\mathfrak{G}^{0*}{}_k U_i + \mathfrak{G}^0{}_k U_i^*).$$

d) *Dirac-Theorie*:

$$L = -\frac{i}{2} \{ \psi^* \alpha^\lambda D_\lambda \psi - (D_\lambda \psi^*) \alpha^\lambda \psi \} + \kappa \psi^* \alpha^5 \psi,$$

$$\Theta_{\mu\nu} = \frac{i}{2} \{ \psi^* \alpha_\mu D_\nu \psi - (D_\nu \psi^*) \alpha_\mu \psi \},$$

$$H_{\lambda\mu\nu} = -\frac{i}{2} \{ \psi^* (\alpha_\lambda \alpha_5 \alpha_\mu \alpha_5 \alpha_\nu - \alpha_\nu \alpha_5 \alpha_\mu \alpha_5 \alpha_\lambda) \psi \},$$

$$Z_{\mu\nu} = \frac{i}{4} [\{ \psi^* \alpha_\nu D_\mu \psi - (D_\mu \psi^*) \alpha_\nu \psi \} - \{ \psi^* \alpha_\mu D_\nu \psi - (D_\nu \psi^*) \alpha_\mu \psi \}],$$

$$T_{\mu\nu} = \frac{i}{4} [\{ \psi^* \alpha_\mu D_\nu \psi + \psi^* \alpha_\nu D_\mu \psi \} - \{ (D_\nu \psi^*) \alpha_\mu \psi + (D_\mu \psi^*) \alpha_\nu \psi \}],$$

$$l_{ik} = \frac{i}{2} [x_i \{ \psi^* D_k \psi - (D_k \psi^*) \psi \} - x_k \{ \psi^* D_i \psi - (D_i \psi^*) \psi \}],$$

$$\bar{k}_{ik} = i \psi^* \alpha_i \alpha_k \psi.$$

Die Arbeit entstand im wesentlichen vor Kenntnis der Belinfante-schen Arbeit durch Anregung des theoretisch-physikalischen Seminars in Leipzig, dem ich wertvolle Diskussionen verdanke, insbesondere der Herren Professoren Heisenberg und Hund. Herrn Professor Hund möchte ich an dieser Stelle für seine Ratschläge besonders danken.

Zum Verhalten des spezifischen Volumens von Gasen und Flüssigkeiten.

Von F. J. Havlíček, Zagreb (Kroatien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1942.)

Unter der Annahme, daß sich im Gase Molekül ASSOZiationen bilden, wird das Verhalten der Unterschiede der Entropie und der inneren Energie realer von dem idealer Gase in Abhängigkeit vom Unterschiede der spezifischen Volumina untersucht und gezeigt, daß sich die Abweichungen der Entropie und der inneren Energie als eindeutige Funktion der Abweichung des spezifischen Volumens darstellen läßt. Hieraus ergibt sich ein Differentialansatz für die Zustandsgleichung, und aus dem Verlauf der experimentell gefundenen Werte von Entropie und innerer Energie läßt sich auf die statistischen Gewichte und Wärmetönungen der einzelnen Assoziationen schließen.

Das Verhalten des idealen Gases ist durch das Gasgesetz definiert. Die realen Gase zeigen in ihrem Verhalten gegen das Gasgesetz Abweichungen, die durch die van der Waalssche Gleichung genähert beschrieben werden können. Die van der Waalssche Gleichung umfaßt aber nicht allein die gasförmige, sondern auch die flüssige Phase. Ihre wesentlichen Bestandteile sind die Volumenkorrektur um das Kovolumen der Moleküle und die van der Waalssche Druckkorrektur, die durch Anziehungskräfte zwischen den Molekülen erklärt wird.

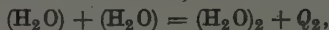
Das Verständnis der Abweichungen des spezifischen Volumens realer Gase von dem idealer ist nach dem van der Waalsschen Ansatz nicht schwierig, hingegen ist es nicht leicht, sich nach demselben Vorstellungen von den Vorgängen bei der Kondensation zu machen, obwohl diese generell richtig beschrieben werden. Man wird also nicht so sehr das Bedürfnis nach neuen und besseren Zustandsgleichungen haben, welche ja überhaupt lieber durch Tabellen ersetzt werden, sondern man wird bemüht sein Ansätze zu finden, die mit den vorhandenen Messungen im Einklang stehen und die Vorgänge selbst zu beschreiben in der Lage sind¹⁾.

Eine einfache Vorstellung, durch die man den Unterschied des spezifischen Volumens realer Gase gegen das idealer Gase erklären kann, ist die, bei der man annimmt, daß sich Molekül ASSOZiationen bilden. Es soll im weiteren untersucht werden, zu welchen Konsequenzen solche Annahmen führen.

¹⁾ Z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden-Leipzig 1939.

Direkter Reaktionsansatz.

Schon eine sehr einfache Untersuchung an Wasserdampf zeigt die Brauchbarkeit der Grundvorstellung. Geht man nämlich von einer Reaktionsgleichung der Form



bei der nur die Doppelmoleküle berücksichtigt werden, aus, so kann man durch dieselbe das Verhalten des Wasserdampfes in dem Gebiet kleiner Abweichungen gegen das Gasgesetz (bis etwa $11\frac{1}{2}\%$) beschreiben. Man erhält eine Wärmetönung von etwa 5000 bis 5500 kcal/kmol für das Doppelmolekül, und die Abhängigkeit der Konzentrationskonstanten vom Druck und von der Temperatur zeigt sich entsprechend den partiellen Ableitungen der van t'Hoff'schen Gleichung für oben angeführten Reaktionsansatz. Eine Erweiterung desselben für höhere Molekülassoziationen als zwei, um auch Gebiete größerer Abweichungen gegen das Gasgesetz beschreiben zu können, liefert aber nicht genügend Gleichungen zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Molekülassoziationen und deren Wärmetönungen.

Thermodynamische Ableitung der Volumenänderung.

Nimmt man an, daß die Abweichungen gegen das ideale Gasgesetz durch Assoziationen der Moleküle zustande kommen, so schreibt man dadurch einer Abweichung von bestimmter Größe bestimmte Zahlen von Molekülassoziationen zu und gleichzeitig müssen die freiwerdenden Wärmetönungen den bezüglichen Abweichungen der inneren Energie entsprechen. Es müssen also für die Wärmetönungen bzw. für die Abweichungen der inneren Energie und die Abweichungen der Entropie, die ja ein Maß für die molekulare Ordnung ist, einerseits, und für die Abweichung des Volumens vom idealen Gasgesetz andererseits funktionelle Abhängigkeiten bestehen.

Die Abweichung des Volumens vom idealen Gasgesetz soll durch den Ansatz

$$z = \frac{(v_0 - b) - (v - b)}{v_0 - b} = \frac{v_0 - v}{v_0 - b}$$

definiert werden.

Es ist hierbei v_0 das Volumen des idealen Gases, gegeben durch $v_0 = \frac{RT}{p}$, v das gemessene Volumen des realen Gases bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T und b das Kovolumen, das genähert konstant, also unabhängig vom Druck gesetzt werden soll.

Hieraus errechnet sich das Volumen v

$$v = v_0(1 - z) + bz = \frac{RT}{p}(1 - z) + b \cdot z. \quad (1)$$

Hält man den Druck konstant, so erhält man aus (1) die Differentialform

$$dv_p = \frac{R}{p}(1 - z) dT - \frac{RT}{p} dz + b dz$$

und

$$p dv_p = R dT - R z dT - RT dz + pb dz$$

für das reale Gas.

Für das ideale Gas ist

$$p dv_{0,p} = R dT.$$

Da die Entropie eine additive Größe ist, kann der Anteil dS_1 , der auf die Abweichung vom idealen Gasgesetz entfällt, berechnet werden.

Es ist allgemein

$$T dS = du + p dv,$$

also

$$T dS = du_0 + \frac{dQ}{dz} dz + R dT - R z dT - RT dz + pb dz$$

für das reale Gas, wobei du_0 die innere Energie des idealen Gases und $\frac{dQ}{dz} dz$ die entsprechend dz freiwerdende Wärmetönung der Assoziationen ist.

Für das ideale Gas gilt

$$T dS_0 = du_0 + R dT$$

und man erhält die Differenz

$$T dS - T dS_0 = T dS_1$$

mit

$$T dS_1 = \frac{dQ}{dz} dz - R z dT - RT dz + pb dz = T \frac{dS_1}{dz} dz,$$

hieraus kann man den Differentialquotienten (für konstanten Druck)

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_p = -\frac{T}{z} \left(\frac{dS_1}{dz} + 1 - \frac{\frac{dQ}{dz} + pb}{RT}\right) \quad (2)$$

berechnen.

Für konstante Temperatur erhält man aus dem Ausdruck (1) die Differentialform

$$dv_T = -\frac{RT}{p^2}(1 - z) dp - \frac{RT}{p} dz + b dz,$$

neben

$$dv_{0,T} = -\frac{RT}{p^2} dp.$$

Es wird dann

$$T dS_1 = \frac{dQ}{dz} dz + \frac{RT}{p} z dp - RT dz + p b dz = T \frac{dS_1}{dz} dz,$$

und man erhält den Differentialquotienten (für konstante Temperatur)

$$\left(\frac{dp}{dz}\right)_T = \frac{p}{z} \left(\frac{\frac{dS_1}{dz}}{\frac{dS_1}{dz}} + 1 - \frac{\frac{dQ}{dz} + p b}{RT} \right). \quad (3)$$

Da nun das Volumen realer Gase, also auch dessen Abweichung von dem idealen, nur von Druck und Temperatur abhängt, kann man den Ansatz

$$dz = \left(\frac{dz}{dp}\right)_T dP + \left(\frac{dz}{dT}\right)_p dT$$

machen.

Die Summe der reziproken Werte von (2) und (3) bilden aber kein vollständiges Differential und sie muß, damit man ein solches erhält, mit dem Klammerausdruck multipliziert werden. Es ergibt sich so eine Zustandsfunktion

$$dZ = \left(\frac{\frac{dS_1}{dz}}{\frac{dS_1}{dz}} + 1 - \frac{\frac{dQ}{dz} + p b}{RT} \right) \frac{dz}{z} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T},$$

oder

$$dZ = \left(\frac{\frac{dS_1}{dz}}{\frac{dS_1}{dz}} + 1 - \frac{\frac{dQ}{dz} + p b}{RT} \right) d \ln z = d \ln \frac{p}{T}. \quad (4)$$

Ist eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit für S_1 und Q vom z gegeben, so kann man die Gleichungen (2) und (3) integrieren und man gelangt so zu einer Zustandsgleichung für reale Gase.

Um die Forderung, daß S_1 und Q eindeutig von z abhängen, zu überprüfen, ist man in erster Linie an die Messungen an Wasserdampf angewiesen, für welchen genaue Tabellen bis 550° C und 300 at vorliegen¹⁾. Für andere Gase fehlen leider derartige umfassende experimentelle Untersuchungen.

In Fig. 1 ist nun in Abhängigkeit von z , gemäß oben angegebener Definitionen, Q und S_1 für Wasserdampf und Wasser in dem Bereich von 1 bis 300 at und 0 bis 550° C dargestellt. Die Meßpunkte, wie sie in den Tabellen angegeben sind, wurden nach den Formeln

$$Q = i - c_p T + p \Delta v$$

und

$$S_1 = S - c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

umgerechnet.

¹⁾ Z. B. Hütte I. Berlin 1941.

Hierbei sind i und S die für den Wärmeinhalt und die Entropie tabellierten Werte, c_p die spezifische Wärme für konstanten Druck, die genähert mit 8,6 kcal/kmol gesetzt wurde, und R die universelle Gaskonstante. Als Ausgangspunkt ist 1 at und 550° C gesetzt worden, für welchen der Unterschied zwischen idealem und realem Gas sehr klein ist. Das Kovolumen wurde genähert mit 0,01775 m³/kmol gesetzt.

Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, daß für die Annahme, daß die Abweichung des Volumens realer Gase von dem idealen durch Molekül ASSOZiation bedingt

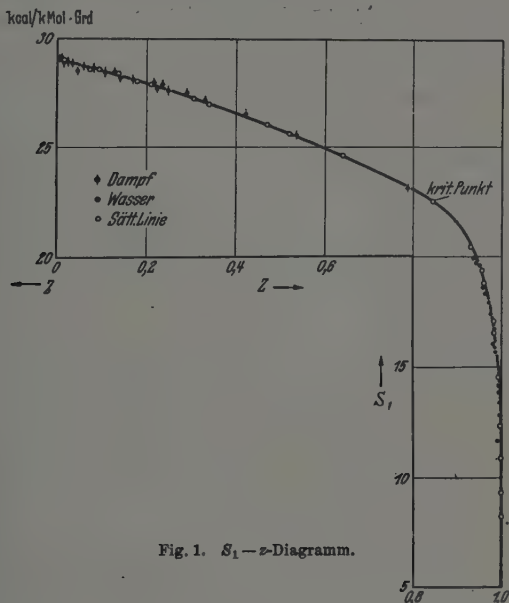


Fig. 1. S_1 — z -Diagramm.

ist, die Forderung mit großer Genauigkeit erfüllt ist, daß eindeutige Abhängigkeiten zwischen der Abweichung des Volumens einerseits und der Abweichung der inneren Energie, die der freiwerdenden Wärmetönung entspricht, und der Abweichung der Entropie, die als Maß der molekularen Ordnung angesehen werden kann, andererseits bestehen. Auch sieht man aus der Figur, daß nicht nur die gasförmige, sondern auch die flüssige Phase derselben Gesetzmäßigkeit unterliegt, woraus sich eine höhere Einheitlichkeit für die Darstellung der beiden Phasen durch diese Untersuchungen ergibt.

Statistische Nachrechnung der Assoziationen.

Durch statistische Überlegungen ist man auch in der Lage, gewisse Aussagen über die einzelnen Molekülassoziationen zu machen. Man geht hierbei von einem allgemeinen Boltzmannschen Ansatz aus.

$$W = \frac{N! \Pi g^x y}{\Pi (x \cdot y)!} \quad (5)$$

Es ist W die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Zustand molekularer Ordnung, bei dem N die Gesamtzahl der einzelnen Moleküle im Mol, x die Assoziationszahl (also $x = 1$ für das einfache Molekül,

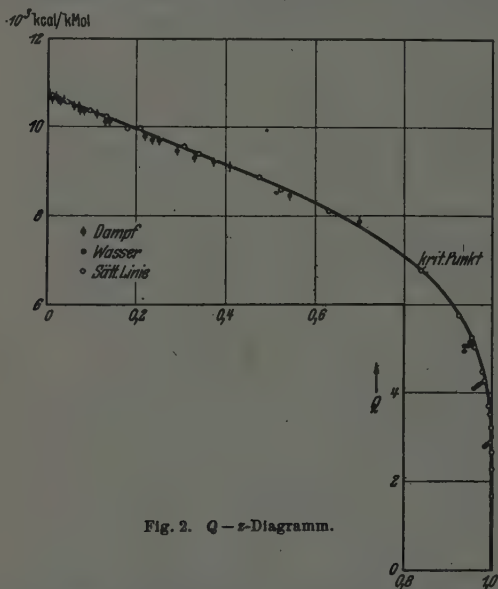


Fig. 2. $Q-z$ -Diagramm.

$x = 2$ für das Doppelmolekül usw.), y die Zahl der einzelnen Assoziationen (also y_1, y_2, y_3 usw.), g das statistische Gewicht der einzelnen Assoziationen (also g_1, g_2, g_3 usw.) ist.

Hierzu treten die Nebenbedingungen:

$$\sum_x (xy) = N, \quad (5a)$$

$$\sum_x y = N(1 - z). \quad (5b)$$

Aus einer einfachen Überlegung ergibt sich, daß z proportional der Zahl der einzelnen molekularen Bindungen in den Assoziationen ist, woraus die zweite Nebenbedingung folgt.

Der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ist

$$\ln W = \ln \frac{N^N \Pi g^{xy}}{\Pi (xy)^{xy}} = N \ln N + \sum^x xy \ln \frac{g}{xy}. \quad (6)$$

Variiert man in der rechten Seite dieser Gleichung y unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen nach der Multiplikatorenmethode, so erhält man

$$\delta \ln W = 0 = \sum^x (x \ln g + x \ln xy - x + \alpha + \beta x) \delta y$$

und daraus den Wert von

$$y = \frac{1}{x} g B \cdot A^{1/z}. \quad (7)$$

Dieser Ausdruck zeigt einen etwa hyperbolischen Verlauf der Zahl der einzelnen Assoziationen y in Abhängigkeit von der Assoziationszahl x , abgesehen von den bezüglichlichen statistischen Gewichten. A und B sind Werte, die nur von z abhängen. Es kommt also durch (7) aus den statistischen Ableitungen zum Ausdruck, daß ein bestimmter Ordnungszustand mit bestimmten Anzahlen von Assoziationen neben den durch die Eigenschaften der Moleküle bedingten g , die aber für alle Zustände gelten, nur von z , der Abweichung des Volumens realer Gase von dem idealen, abhängt.

Es ist nun interessant, daß sich die Werte der Entropie S_1 und auch der Wärmetönung Q sehr gut durch die Inversion der Krampschens Transzendenten (Gaußsches Fehlerintegral) und etwas weniger genau durch die Inversion des Tangens hyperbolicus darstellen lassen. Gemeinsam ist beiden, daß ihre Potenzreihen von der Form $\sum^n a_n \cdot z^{2n-1}$ sind ¹⁾. Man erhält für die Interpolation durch die Inversion der Krampschens Transzendenten die Reihe

$$\ln W = \frac{S_1}{R} = 2,954 z + 0,7722 z^3 + 0,425 z^5 + 0,289 z^7 + 0,2165 z^9 + \dots \quad (8)$$

¹⁾ Die Krampsche Transzendente ist durch

$$x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy$$

definiert.

Durch Differentiation ergibt sich

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{y^2}.$$

Diese Differentialgleichung kann man durch Reihenentwicklung lösen und man erhält

$$y = \frac{\pi^{1/2}}{2!} x + \frac{\pi^{3/2}}{2^3 \cdot 3!} x^3 + \frac{7 \cdot \pi^{5/2}}{2^5 \cdot 5!} x^5 + \frac{127 \cdot \pi^{7/2}}{2^4 \cdot 7!} x^7 + \frac{17 \cdot 257 \pi^{9/2}}{2^6 \cdot 9!} x^9 + \dots$$

Wäre man nun berechtigt, die Reihe (8) gliedweise mit der Reihe in (6) gleichzusetzen, so wäre man in der Lage, die Gewichte g für die einzelnen Assoziationszahlen zu bestimmen und mit ihnen aus dem Verlauf von Q die Wärmetönungen zu errechnen. Vorläufig fehlt für diesen Schritt das nötige bestätigende experimentelle Material, und eine wellenmechanische Unterbauung dieser formalen Gleichsetzung ist für den vorliegenden besonderen Fall nicht gegeben, obwohl die prinzipiellen einschlägigen Fragen für Gasreaktionen gelöst scheinen¹⁾.

Aus dem Verlauf der Kurven von S_1 und Q in Fig. 1 kann man schließen, daß die statistischen Gewichte der niedrigen Assoziationen größer sind als die der höheren. Dieses ergibt sich aus deren fast linearen Verlauf für kleine z und späterem steilen Fall für große z . Wegen des anfänglich fast linearen Verlaufs von Q war es auch möglich, den anfangs beschriebenen einfachen Reaktionsansatz zu machen. Über die Wärmetönungen der einzelnen Assoziationen läßt sich sagen, daß sie für die niedrigen klein sind, für die höheren aber wesentlich größer werden. Die Größenordnung ist die für das Doppelmolekül anfangs angegebene.

Man muß sich den Vorgang danach so vorstellen, daß für kleine z in überwiegender Menge niedrige Assoziationen neben wenigen höheren entstehen, und erst bei höheren z , die eine größere Zahl von Bindungen verlangen, treten die höheren Assoziationen in größerer Menge auf. Dies Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen über Tröpfchenbildung im Dampf²⁾, bei denen gezeigt werden konnte, daß deren Bildung anfangs ungern, entsprechend niedrigen Assoziationen mit hohen statistischen Gewichten, vor sich geht.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Annahme, daß sich im Gase Assoziationen von Molekülen bilden, mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar ist, darüber hinaus eine einheitlichere Darstellung des spezifischen Volumens der Gasphase und flüssigen Phase ermöglicht und daß sie sich dem heutigen Stand der Forschung einfügt.

Zagreb, 25. Mai 1942.

¹⁾ Z. B. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. Dresden-Leipzig 1938. — ²⁾ Z. B. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden-Leipzig 1939.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

„Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung.“

V. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode.

Von A. Güntherschulze und W. Tollmien.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1942.)

Wird die Kathode einer Glimmentladung auf Raumtemperatur gehalten, so stellt sich durch die Kathodenzerstäubung eine Oberfläche her, die bei vielen Metallen aus lauter submikroskopischen, dicht nebeneinander stehenden Kegeln gleichen Kegelwinkels besteht. Dabei ist der Kegelwinkel eine für die einzelnen Metalle charakteristische Größe. Diese Kegelwinkel werden gemessen und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Variablen bestimmt. Der Effekt fehlt fast völlig bei Au, Fe, Ni, Pt. Mäßig ist er bei Ag und Cu vorhanden, sehr stark ausgeprägt bei Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Sb, Bi. Die Erscheinung hat zur Folge, daß die Zerstäubungsgeschwindigkeit um so mehr abnimmt, je mehr sich diese Kegel ausbilden, weil ein Teil der zerstäubenden Atome auf die gegenüberliegende Kegelwand fliegt, statt in den Gasraum. Der Zusammenhang der Abnahme der Zerstäubungsgeschwindigkeit und der Größe des Kegelwinkels wird berechnet und durch einen Versuch ermittelt. Versuch und Rechnung stimmen recht gut überein.

A. Die grundlegende Beobachtung.

Über die Änderung der Oberfläche der Kathode durch die Kathodenzerstäubung finden sich verschiedene Angaben in der Literatur. Stets befand sich dabei die Kathode im Innern des Entladungsgefäßes und kam infolgedessen auf stark erhöhte Temperaturen, unter Umständen stiegen diese sogar so hoch, daß sich Schmelzerscheinungen auf der Kathode zeigten¹⁾. Mit allen diesen in der Literatur beschriebenen Erscheinungen haben die folgenden Beobachtungen nichts zu tun. Sie sind sämtlich an Kathoden angestellt, die eine Gefäßwand bildeten und infolgedessen durch Kühlung auf Raumtemperatur gehalten werden konnten. Es tritt dann eine seltsame, sehr charakteristische Änderung der Oberfläche bei längerer Kathodenzerstäubung ein. Wird beispielsweise eine so behandelte Zinkkathode betrachtet, während sie von einer hinter dem Beobachter befindlichen Lichtquelle beleuchtet ist, so sieht sie dunkelgrau aus, wenn das Licht senkrecht auf sie fällt und senkrecht zum Beobachter reflektiert wird. Dreht der Beobachter jedoch die Platte, so daß der Einfallswinkel von der Senkrechten

¹⁾ Theodor Baum, ZS. f. Phys. 40, 686, 1926.

an gerechnet zunimmt und beobachtet er in der Richtung des einfallenden Lichtes, so leuchtet die Platte bei einem ganz bestimmten Drehwinkel plötzlich ganz hell auf, um bei noch größerem Drehwinkel alsbald wieder dunkel zu werden.

Diese Erscheinung zwingt zu der Erklärung, daß die Oberfläche der Platte aus lauter Kegeln gemäß Fig. 1 besteht. Trifft das Licht senkrecht auf die Platte, so läuft es sich in den engen Tälern tot. Die Platte erscheint dunkel. Fällt jedoch das Licht unter solchem Winkel ein, daß es von den Kegelmänteln in die Richtung reflektiert wird, aus der es gekommen ist,

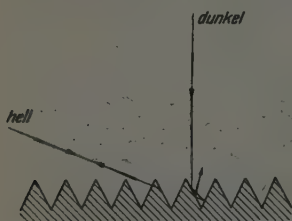


Fig. 1. Schema der Oberflächenreflexion.

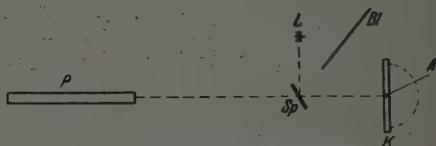


Fig. 2. Meßanordnung zur Reflexionsmessung.
P: Pyrometer; L: punktförmige Lichtquelle;
K: zerstäubte Kathode auf Drehkreis.

so sieht ein in dieser Richtung blickender Beobachter ein helles Aufleuchten. Je schärfer dieses auf einen schmalen Winkelbereich konzentriert ist, umso gleichmäßiger sind offenbar die Kegelwinkel. Eine Beobachtung der Oberfläche im Mikroskop ergab, daß die Größe der einzelnen Kegel fast submikroskopisch zu sein scheint.

Es handelte sich nun zunächst darum, den charakteristischen Kegelwinkel zu messen. Dieses wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Gemäß Fig. 2 war die zu untersuchende kreisförmige Kathodenscheibe *K* von 20 cm Durchmesser um eine senkrechte Achse drehbar über einem Teilkreis aufgestellt. Das Licht einer Punktlichtlampe *L* wurde durch den Spiegel *Sp* auf sie geworfen, wobei durch die Blende *Bl* direktes Licht ferngehalten wurde. Das in der Einfallsrichtung reflektierte Licht strich eben über die Oberkante des ein wenig geneigt angeordneten Spiegels hinweg zum Pyrometer *P*. Die mit seiner Hilfe ermittelte schwarze Temperatur der Reflexion wurde auf bekannte Weise in Lichtintensität umgerechnet. Stets wurde durch Vorsetzen eines roten Glases mit der Wellenlänge $\lambda = 0,685 \mu$ gearbeitet. Durch Drehen der Kathode *K* in Stufen konnte die reflektierte Intensität in Abhängigkeit vom Einfalls- und zugleich Beobachtungswinkel gemessen werden. Fig. 3 enthält zunächst zur weiteren

Erläuterung der Methode die Intensitätskurven von einer unbenutzten blanken Goldkathode und von mattweißem Papier. Dabei ist, wie im folgenden, stets in üblicher Weise der Winkel vom Lot an gerechnet.

Würden die Kathoden durch den Ionenaufprall und die Verdampfung lediglich rau, wie man erwarten sollte, so müßten sich ähnliche Kurven ergeben, wie die des mattweißen Papiers. Fig. 4 zeigt demgegenüber die

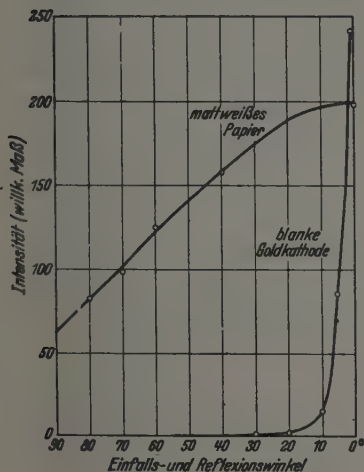


Fig. 3. Reflexion von mattweißem Papier und blankem Gold.

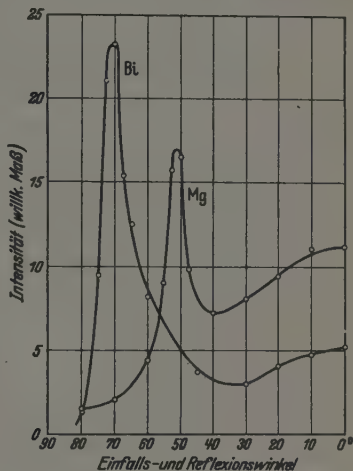


Fig. 4. Reflexion einer zerstäubten Bi-Kathode (in Argon 600 Volt, $0,76 \text{ mA/cm}^2$, 13 Std.) und einer zerstäubten Mg-Kathode (in Neon 430 Volt, $0,53 \text{ mA/cm}^2$, 11,3 Std.).

große Abweichung der beiden Kurven von Mg in Neon (430 Volt, $0,53 \text{ mA/cm}^2$, 11,3 Std.) und von Bi in Argon (600 Volt, $0,76 \text{ mA/cm}^2$, 13 Std.). Mg zeigt ein scharfes Intensitätsmaximum bei $51,5^\circ$, Bi ein noch schärferes bei 71° .

B. Abhängigkeit der Erscheinungen von den verschiedenen Variablen.

I. Temperatur der Kathode. In Fig. 5 zeigt die eine der beiden ausgezogenen Kurven den Intensitätsverlauf von Zn in Neon (496 Volt, $0,51 \text{ mA/cm}^2$, 25 Std.). Zur Ermittlung des Temperatureinflusses wurde sodann eine Zinkkathode in das Innere eines Entladungsgefäßes gebracht und ebenso belastet wie vorher, so daß sie auf eine wesentlich erhöhte Temperatur von etwa 2000°C kam. Dann ergab sich die gestrichelte Kurve der Fig. 5. Temperaturerhöhung verwischt also die kennzeichnende Erscheinung.

Zugleich ist in Fig. 5 noch die normale Kurve von Cd in Neon (660 Volt, 0,45 mA/cm², 17 Std.) aufgenommen.

II. Gasart. Die Versuche ergeben, daß sich die ausgeprägtesten Kurven in Argon und Neon ergeben. In Wasserstoff sind sie deutlich schwächer, besonders bei denjenigen Metallen, bei welchen an sich schon keine hohen Maxima vorhanden sind, noch schwächer in Stickstoff und Sauerstoff, in denen sich die meisten Metalle mit Nitriden oder Oxyden überziehen.

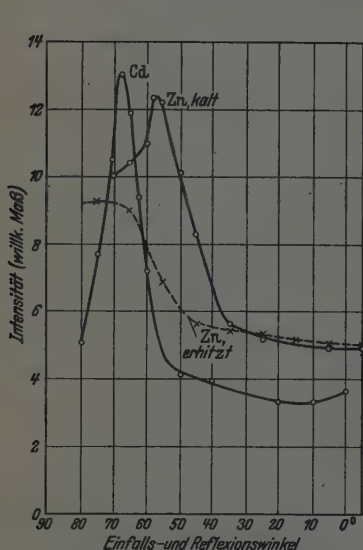


Fig. 5. Reflexion einer Cd-Kathode (Neon, 660 Volt, 0,45 mA/cm², 17 Std.) und einer Zn-Kathode (496 Volt, 0,51 mA/cm², 25 Std.).

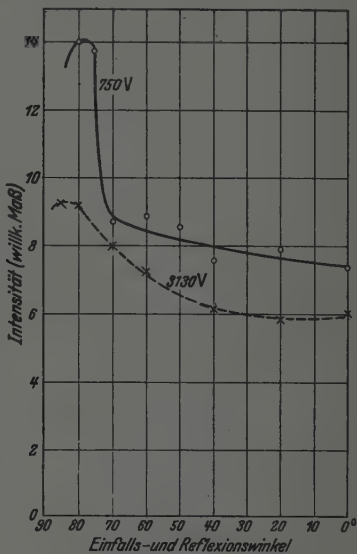


Fig. 6. Reflexion einer Pb-Kathode (H₂).
1. 750 Volt; 2. 3130 Volt.

III. Höhe des Kathodenfalles. Fig. 6 zeigt für Pb in H₂, daß das bei 750 Volt sehr ausgeprägte Intensitätsmaximum bei 3130 Volt Kathodenfall beinahe bis zum Verschwinden abgeflacht ist. Die Erscheinung tritt um so deutlicher auf, je niedriger der Kathodenfall ist. Ferner scheint das Intensitätsmaximum bei hohem Kathodenfall zu größeren Winkeln zu wandern. So ging es beispielsweise bei Zink von 57° bei 500 Volt Kathodenfall auf 87,5° bei 3300 Volt. Die Oberfläche bestand hier also aus lauter Nadeln mit fast senkrechten Mantelflächen.

IV. Kristallebene. Eine Sb-Kathode hatte ein großflächiges Kristallmuster, so daß auf die einzelnen Kristallflächen eingestellt werden konnte. Fig. 7 zeigt (400 Volt Kathodenfall, 0,62 mA/cm², 37 Std.), daß die eine

Kristallflächenart sich nach der Zerstäubung immer noch wie ein blankes Metall verhält, während die andere ein scharfes Maximum bei 53° hat. Bei senkrechter Inzidenz und Beobachtung erscheint also die eine Flächenart hell, die andere dunkel, bei 53° dagegen ist es umgekehrt. Auch hier wird das Maximum um so flacher, je höher der Kathodenfall gewählt wird.

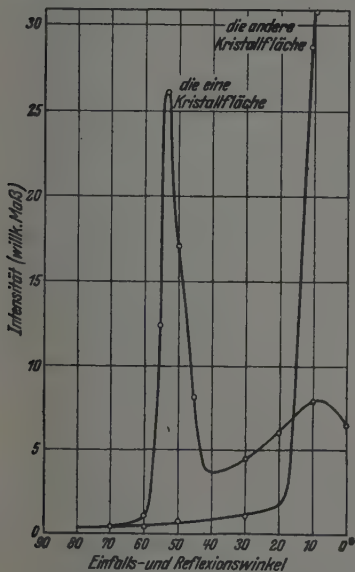


Fig. 7. Reflexion zweier verschiedener Kristallflächen einer Sb-Kathode (Ar 400 Volt, $0,62 \text{ mA/cm}^2$, 37 Std.).

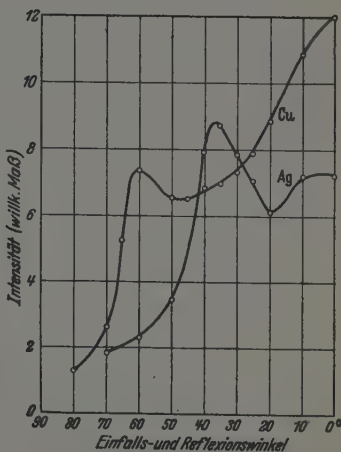


Fig. 8. Reflexion einer Cu-Kathode (H_2 , 450 Volt, $0,51 \text{ mA/cm}^2$, 16 Std.) und einer Ag-Kathode (H_2 , 440 Volt, $0,46 \text{ mA/cm}^2$, 17 Std.).

V. Metall der Kathode. Der Effekt fehlt fast völlig bei Au, Fe, Ni, Pt. Sie bleiben bei leichter Aufräuhung im wesentlichen blank.

Ein mäßiger Effekt ist bei Ag und Cu vorhanden, wie Fig. 8 zeigt, ein ausgeprägter bei Al, und ein starker bei Sn. Eine Zusammenstellung sämtlicher untersuchten Metalle findet sich in der folgenden Tabelle 1.

C. Einfluß der Erscheinungen auf die Kathodenzerstäubung.

Wie ich bereits in meiner ersten Veröffentlichung der neuen Reihe kurz erwähnt habe, ist diese Erscheinung sehr unangenehm für die Untersuchung der Größe der Kathodenzerstäubung bei den verschiedenen Metallen. Denn offenbar fliegen von den Metallatomen, die von der Fläche

Tabelle 1.

Metall	Lage	Höhe	Bemerkungen	
	des Maximums der Reflexion			
Cu	40 — 50 ^o	gering	Kein Maximum	
Ag	38 ^o	etwas höher		
Au	—	—		
Mg	52 ^o	hoch		
Zn	57 ^o	hoch		
Cd	68 ^o	sehr hoch	Daneben bei 0 ^o .	
Al	68 ^o	hoch		
Sn	81 ^o	hoch		
Pb	77,5 ^o	hoch		
Sb a)	52,5 ^o	sehr hoch		Normale Reflexion
Sb b)	0 ^o	sehr hoch		
Bi	71 ^o	hoch		
Ni	—	—	Kein Maximum	
Fe	—	—		
Pt	—	—		

der Fig. 1 infolge des Ionenaufpralles verdampfen, um so mehr zum gegenüberliegenden Kegelmantel und fallen damit für die Kathodenzerstäubung aus, je spitzer der Kegelwinkel ist. Denn bei der submikroskopischen Größe der Kegel liegen die Entfernungen von einem Kegel zum anderen bei den benutzten Gasdrucken weit unterhalb der mittleren freien Weglänge der Atome.

Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit könnte man darin erblicken, vor jedem Versuch die Kathode blank zu machen und nur so kurze Zeit die Zerstäubung laufen zu lassen, daß noch keine merkliche Kegelbildung entstanden ist. Dann ergeben sich aber so geringe Niederschlagsmengen, daß ihre Messung sehr schwierig ist. Außerdem ist nicht bekannt, wie schnell sich die Kegel entwickeln. Um dieses festzustellen, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Die Kathode wurde oben auf einen 32 cm hohen Glaszylinder gesetzt (Fig. 9). Mit einem Pyrometer wurde schräg nach unten die Glühlampe *Gl* mit Mattglocke anvisiert. Wird nun die Glimmentladung eingeschaltet, so bedeckt sich die Glaswand des Zylinders mit zerstäubtem Metall. Da die Dicke dieses Metallbelages nach einer *e*-Funktion mit dem Abstand von der Kathode abnimmt, ist die Niederschlagsdicke bei *B* so viel kleiner als bei *A*, daß sie vernachlässigt werden kann. Der Niederschlag bei *A* führt zu einer Schwächung des von der Glühlampe zum Pyrometer gelangenden Lichtes. Aus der mit dem Pyrometer gemessenen Lichtschwächung kann in bekannter Weise die Dicke des Niederschlags in jedem Augenblick ausgerechnet werden, also auch die Geschwindigkeit der Dickenzunahme, die Zerstäubungs-

geschwindigkeit. Werden also Glimmentladung, Stromdichte und Spannung sowie der Gasdruck konstant gehalten, so gibt die gemessene Zerstäubungsgeschwindigkeit unmittelbar die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Oberflächenbeschaffenheit an. Diese Methode hat den doppelten Vorteil, daß sie erstens während des Versuchs laufend die Zerstäubung zu beobachten gestattet und zweitens schon von äußerst geringen Mengen an die Zerstäubung ergibt. Sie hat für manche Metalle den Nachteil, daß bei Schichtdicken von der Größenordnung der Lichtwellenlängen anomale Reflexion und infolgedessen auch anomale Absorption vorliegt. So erhält man beispielsweise bei Cu, wenn man die nach der Methode erhaltene Schichtdicke über der Zeit aufträgt, anfänglich eine Störung. Man muß also stets besonders untersuchen, ob solche Anomalien störend in Frage kommen.

Wird der Metallbelag bei A so dick, daß die Lichtintensität unter die Meßgrenze sinkt, so rückt man die Gerade Pyrometer-Glühlampe eine Strecke tiefer, etwa bis A_1 und beobachtet von neuem.

Auf diese Weise wurde mit Blei in H_2 (1400 Volt, $0,23 \text{ mA/cm}^2$) die Kurve der Fig. 10 erhalten, wobei mit blankgeschmirgeltem Blei (nicht hochglanzpoliertem) begonnen wurde. Sie zeigt die erwartete sehr starke Abnahme der Zerstäubungsgeschwindigkeit mit der Einschaltungsdauer, also der Kegelbildung. Innerhalb von 5 Stunden fällt sie (in willkürlichem Maße) von 17,6 auf 1,8, also auf 10,6% ihres Anfangswertes ab.

Diese Kurve zeigt wohl deutlich die große Schwierigkeit der Zerstäubungsbeobachtung durch die normale Wägung des Niederschlages bei derartigen Metallen wie Blei. Je kürzer die Beobachtungsdauer, um so inkonstanter ist die Niederschlagsmenge pro Zeiteinheit. Bei großen Beobachtungsdauern wird sie konstant. Es empfiehlt sich hiernach, nicht mit einer blanken, sondern mit einer vom vorhergehenden Versuch bereits mit Kegeln versehenen Kathode zu arbeiten und die so erhaltenen Werte mit dem aus dem Kegelwinkel vorliegenden Korrektionsfaktor zu verwenden. Diese Methode wäre einwandfrei, wenn dieser Faktor genügend genau bekannt wäre. Leider ist er das nicht, wie sich im folgenden Abschnitt zeigen wird.

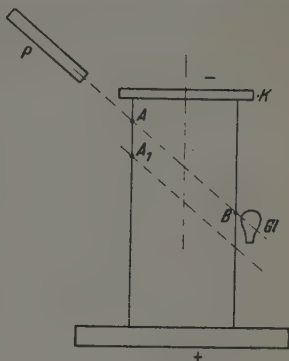


Fig. 9. Meßanordnung zur Messung der Bestäubungsdicke auf dem Glaszylinder mittels der Lichtschwächung.

Andererseits könnte man daran denken, eben nach der Methode der Abbildung die Anfangsgeschwindigkeit der Zerstäubung zu ermitteln. Dagegen ist einzuwenden, daß sich dabei zunächst nur relative Dicken ergeben und daß in eine Umrechnung auf absolute Werte so viele unsichere Faktoren, wie absolute Pyrometereichung auf Lichtintensität, Zusammenhang

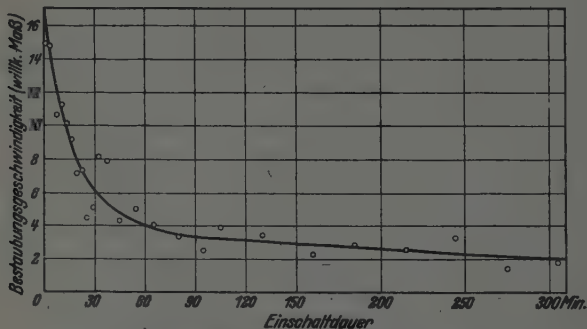


Fig. 10. Abhängigkeit der Bestäubungsgeschwindigkeit von der Einschaltdauer bei einer Pb-Kathode (H_2 1400 Volt, 0,23 mA/cm²).

zwischen Schichtdicke und Absorption des betreffenden Metalles, Absorptionsanomalien usw. eingehen, daß auch hier keine größere Genauigkeit zu erzielen ist.

Es müssen hier also leider nicht unbeträchtliche Fehler bei denjenigen Metallen, die starke Bildung spitzer Kegel haben, in Kauf genommen werden.

D. Überschlagsrechnung zur Abhängigkeit der Zerstäubungsstärke von der Oberflächenbeschaffenheit.

Um auch theoretisch einen Überblick über die Verminderung der Kathodenzerstäubung durch die Aufrauhung der Kathodenoberfläche zu bekommen, wird eine aus lauter parallelen Furchen bestehende Oberfläche angenommen. Die der Wirklichkeit mehr entsprechende Annahme einer aus kleinen Kegeln aufgebauten Oberfläche scheint für die Rechnung zu schwierig zu sein.

Der Öffnungswinkel der Furchen sei β . Es werde nun eine einzelne Furche betrachtet und auf dieser ein Flächenelement df , das etwa auf der linken Furchenwand liegen möge. Die Breite des Flächenelements in der Richtung parallel zur Furche sei dz , senkrecht dazu ds , so daß also

$$df = dz ds$$

ist. Fig. 11 zeigt einen Querschnitt durch die Furche. Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, welcher Bruchteil der von diesem Flächenelement verdampften Atome von der gegenüberliegenden rechten Furchenwand abgefangen wird. Von dem Flächenelement sollen gleichmäßig nach allen Richtungen des durch die linke Furchenwand begrenzten Halbraums Atome ausgesandt werden. Mit anderen Worten, es soll eine Aussendung von Atomen erfolgen, die gleichmäßig über den räumlichen Winkel 2π — entsprechend der halben Oberfläche der Einheitskugel — verteilt ist. Setzt man die von der Einheit der Fläche in den räumlichen Einheitswinkel ausgesandte Atommenge konstant gleich q , so ist die von dem Flächenelement insgesamt ausgesandte Atommenge demnach

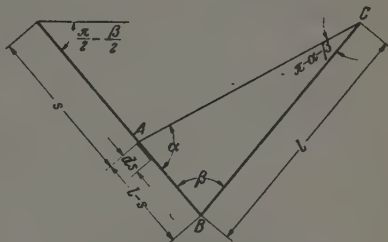


Fig. 11. Furchenquerschnitt.

$$2\pi q df = 2\pi q dz ds. \quad (1)$$

Die von der rechten Furchenwand daraus abgefangene Atommenge kann man angeben, sobald man den räumlichen Winkel kennt, unter dem die rechte Furchenwand von dem aussendenden Flächenelement aus erscheint. Unter α sei der *ebene* Winkel verstanden, der durch die linke Furchenwand und den Strahl von dem betrachteten Flächenelement nach der rechten oberen Furchenkante in dem Querschnitt nach Fig. 11 gebildet wird. Dann ist der räumliche Winkel, unter dem der nach beiden Seiten sich ins Unendliche erstreckende ebene Streifen, den die rechte Furchenwand darstellt, erscheint, gleich dem α/π -fachen des räumlichen Winkels 2π , unter dem eine unbegrenzte Ebene erscheint, also gleich 2α . Daher wird von der rechten Furchenwand die Atommenge

$$2\alpha q df = 2\alpha q dz ds \quad (2)$$

abgefangen.

Von dem einzelnen Flächenelement gehen wir nun zu einem ganzen Streifen auf der linken Furchenwand über, der dieselbe Breite dz habe. Ein solcher Streifen sendet nach (1) die Atommenge

$$2\pi q dz \int_0^l ds = 2\pi q dz l \quad (3)$$

aus, wenn l die Länge einer Furchenseite ist (siehe Fig. 11). Durch die rechte Furchenwand wird davon eine Atommenge abgefangen, die man aus (2) durch Integration über s erhält:

$$2q \, dz \int_0^l \alpha \, ds. \quad (4)$$

Der abgefangene Bruchteil p der ausgesandten Atommenge wird durch Division von (4) durch (3) erhalten:

$$p = \frac{1}{\pi l} \int_0^l \alpha \, ds. \quad (5)$$

Da diese Formel für jeden beliebigen Streifen einer Furchenwand gilt, gibt sie *allgemein* den abgefangenen Bruchteil der ausgesandten Atommenge an.

Zur Berechnung des Integrals in (5) muß zunächst der Zusammenhang zwischen α und s aufgestellt werden. Durch Anwendung des Sinus-Satzes auf das Dreieck ABC in Fig. 11 folgt

$$\frac{l-s}{l} = \frac{\sin(\pi - \alpha - \beta)}{\sin \alpha} = \frac{\sin \alpha \cos \beta + \sin \beta \cos \alpha}{\sin \alpha}.$$

Also wird

$$\frac{s}{l} = 1 - \sin \beta \operatorname{ctg} \alpha - \cos \beta. \quad (6)$$

Durch Differentiation erhält man daraus

$$ds = l \frac{\sin \beta}{\sin^2 \alpha} d\alpha. \quad (7)$$

Setzt man (7) in (5) ein, so erhält man mit den neuen Integralgrenzen

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{\beta}{2} \text{ und } \alpha = \pi - \beta$$

$$p = \frac{\sin \beta}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2} - \frac{\beta}{2}}^{\pi - \beta} \frac{\alpha}{\sin^2 \alpha} d\alpha. \quad (8)$$

Die Ausführung der Integration liefert schließlich

$$p = \frac{1}{\pi} \left\{ (\pi - \beta) \cos^2 \frac{\beta}{2} + \sin \beta \cdot \ln 2 \sin \frac{\beta}{2} \right\}. \quad (9)$$

Damit ist der abgefangene Bruchteil p der ausgesandten Atommenge in Abhängigkeit von dem Öffnungswinkel β der Furchen bestimmt.

In Fig. 12 ist p über β aufgetragen. Die Abweichung von einer ebenen Oberfläche hat auf die Zerstäubungsstärke danach einen beträchtlichen Einfluß. Bei einem Furchungswinkel β von 60° tritt beispielsweise nur die Hälfte der ursprünglich verdampften Atome in den freien Raum, während die andere Hälfte auf der gegenüberliegenden Wand sitzen bleibt.

Bei Blei liegt das Maximum der Reflexion nach Tabelle 1 bei $77,5^\circ$ C. Der Winkel β ist doppelt so groß, also 155° oder $0,86$. Für diesen Winkel gibt die Kurve der Fig. 12 eine Abnahme der Zerstäubungsgeschwindigkeit auf 10 %. Die direkte Messung ergibt nach Fig. 10 10,6 %. Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut. Anscheinend heben sich verschiedene mit entgegengesetztem Vorzeichen eingehende Fehlerquellen zufällig auf.

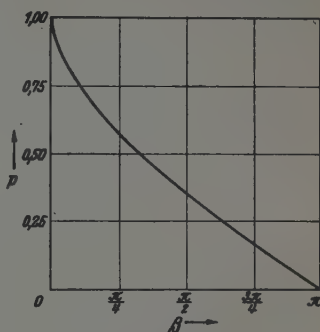


Fig. 12. Abhängigkeit der Zerstäubung vom Furchenwinkel.

Energien und Massen der Urankernbruchstücke bei Bestrahlung mit vorwiegend thermischen Neutronen.

Von Willibald Jentschke und Friedrich Prankl.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juni 1942.)*)

Die gleichzeitige Messung der Energien beider Kernbruchstücke, die bei Bestrahlung mit vorwiegend thermischen Neutronen aus einer dünnen Uranfolie ausgeschleudert werden, ermöglicht eine Aussage über die entstehenden Massen und die Größe der bei den einzelnen Spaltungen frei werdenden kinetischen Gesamtenergien. Es ergibt sich, daß im Mittel die kinetische Energie beider Bruchstücke zusammen etwa 150 MeV beträgt, doch treten auch Energien zwischen 120 und 190 MeV auf. Die Massen der entstehenden schwereren Bruchstücke schwanken etwa zwischen 127 und 162, die der leichteren zwischen 109 und 74; Aufspaltungen in gleich schwere Kerne kommen nicht vor. Die kinetische Energie nimmt im Mittel ab, je verschiedener die Massen der beiden Kerntrümmer sind.

1. Einleitung.

Kurz nach der Entdeckung der Kernspaltungsprozesse durch Hahn und Strassmann¹⁾ konnten neben ausländischen Forschern auch von uns sehr energiereiche schwere Kernbruchstücke bei Bestrahlung von Uran mit Neutronen nachgewiesen werden²⁾. Bei der Messung der Energien der entstehenden Kernbruchstücke mit Hilfe einer Ionisationskammer und eines Röhrenelektrometers kleiner Zeitkonstante ergaben sich zwei deutliche Gruppen. Da die Massen der beiden Kernteile sich umgekehrt verhalten wie deren Energien, so konnte aus dem gemessenen Energieverhältnis auf das Verhältnis der entstehenden Massen geschlossen werden. Es ergab sich zu 1,60. Die Reichweite der kürzeren Gruppe wurde zu etwa 1,5 cm, die der längeren Gruppe zu ungefähr 2 cm gemessen.

In der Folgezeit wurden von uns die Energieverhältnisse beim Zerfall des Urankerns näher untersucht³⁾. Zu diesem Zweck wurde das Energiespektrum der ausgeschleuderten Teilchen genau gemessen, wobei die durch die Apparatur hervorgerufene Energieverwaschung klein war.

*) Die Fertigstellung erfolgte im August 1940. Die Veröffentlichung konnte aus äußeren Gründen damals nicht erfolgen. Spätere Literatur ist deshalb nicht berücksichtigt.

¹⁾ O. Hahn u. F. Strassmann, *Naturwiss.* 27, 11, 1939. — ²⁾ O. R. Frisch, *Nature* 143, 276, 1939; F. Joliot, *C. R.* 208, 341, 1939; W. Jentschke u. F. Prankl, *Anz. d. Wiener Akad. d. Wiss.* Nr. 5, 1939; W. Jentschke u. F. Prankl, *Naturwiss.* 27, 134, 1939. — ³⁾ W. Jentschke u. F. Prankl, *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa*, 148, 237, 1939 (*Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.* Nr. 431); W. Jentschke u. F. Prankl, *Phys. ZS.* 40, 706, 1939.

Dabei fand eine sehr dünne, durch Elektrolyse gewonnene Uranschicht Verwendung. Es zeigte sich eine Verteilung der Energien auf zwei große Gruppen (Fig. 1). Die Werte der häufigsten Energien ergaben sich zu 91 und 57 MeV. Es war nun sehr wahrscheinlich, daß die beiden häufigsten Energiewerte einander zuzuordnen sind und den am häufigsten vorkommenden Kernprozessen entsprechen. Die gesamte kinetische Energie der beiden Kernbruchstücke ergab sich in diesem Falle also zu 148 MeV. Nimmt man an, daß der leichtere Kern etwa die Masse 90 hat, so errechnet sich daraus die Masse des zugehörigen schwereren Kerns zu 144.

Da bei den durchgeführten Versuchen vor allem langsame Neutronen wirksam waren, so war vorwiegend das seltene Actinuran, $^{235}_{92}\text{U}$, an dem Zerfall beteiligt. Berücksichtigt man, daß nach den neueren Versuchen im Mittel etwa zwei Neutronen bei der Spaltung des Urankernes ausgesendet werden, so würde sich folgende Massenbilanz ergeben: $90 + 144 + 2 = 236$. Da die angenommenen Massenwerte etwa der Spaltung des Urans in Xenon und Strontium oder in Elemente, die diesen benachbart sind, entsprechen, so ging aus diesen Versuchen hervor, daß diese Aufspaltungen am häufigsten vorkommen. Die Halbwertsbreite der energiereicheren Gruppe betrug etwa 15 MeV, die Halbwertsbreite der energieärmeren 24 MeV. Die größte Energie der Teilchen betrug etwa 110 MeV, die kleinste 40 MeV. Die große Breite der Gruppen konnte dadurch erklärt werden, daß die Aufspaltung des Urankernes in Elemente mit verschiedenen Ordnungs- und Massenzahlen erfolgt, wie durch chemische Befunde verschiedener Autoren sichergestellt ist. Eine Zuordnung der Massen zu bestimmten Energien konnte jedoch im allgemeinen nicht getroffen werden. Dies wäre nur dann der Fall gewesen, wenn die gesamte kinetische Energie der Kernbruchstücke bei allen Prozessen dieselbe wäre. Da aber die beiden Gruppen bezüglich ihres Aufbaues nicht gleichartig waren, mußte daraus geschlossen werden, daß bei verschiedenen Aufspaltungen die Gesamtenergie verschiedene Werte annehmen kann.

In der vorliegenden Arbeit werden unsere bisherigen Ergebnisse bezüglich der Energieverhältnisse beim Zerfall des Urankernes ergänzt. Mit Hilfe einer sehr dünnen freitragenden Uranfolie konnte die kinetische Energie beider Bruchstücke gleichzeitig durch Verwendung von zwei Röhrenelektro-

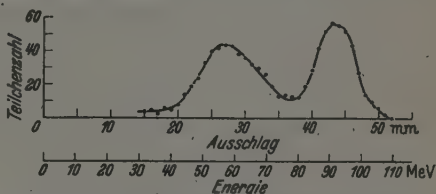


Fig. 1. Statistische Verteilung der Kerntrümmen bei Bestrahlung mit langsamen Neutronen. Uranoxydschicht (0,17 mm L.-Ä.) auf Platinscheibe elektrolysiert.

metern gemessen werden. Dadurch war es nicht nur möglich, die gesamte bei einer Kernspaltung auftretende Energie zu messen, sondern auch aus dem Verhältnis der bei ein- und demselben Prozeß gemessenen Teilchenenergien auf die entstehenden Massen zu schließen. So ergab sich unter anderem die auffallende Tatsache, daß eine Aufspaltung des Urankernes in zwei gleich schwere Teile nicht vorkommt. Weiters konnte die Größe der Gesamtenergie in Abhängigkeit von den entstehenden Massen bestimmt werden. Dabei ergab sich, daß im Mittel die Gesamtenergie abnahm, je mehr sich die entstehenden Kerntrümmer in ihren Massen unterscheiden. Für ein und dasselbe Massenverhältnis kann jedoch die zugehörige Gesamtenergie in ziemlich weiten Grenzen variieren.

2. Experimentelle Anordnung.

Zum Nachweis der Kerntrümmer wurde eine zylinderförmige Ionisationskammer benutzt, die in Fig. 2 dargestellt ist. Die Kammer war

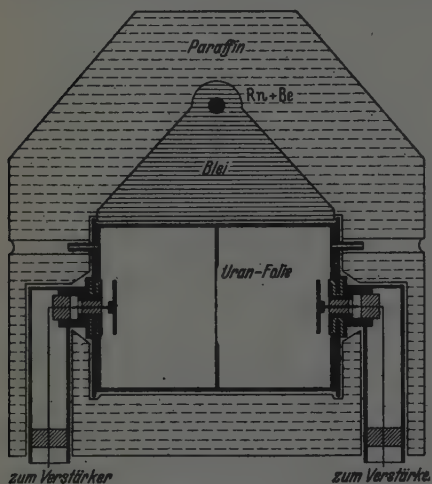


Fig. 2. Doppellionsationskammer und Anordnung der Strahlungsquellen.

durch eine Metallscheibe, die in der Mitte eine Öffnung von 4 cm Durchmesser besaß, in zwei Hälften geteilt. Der Durchmesser der Kammer betrug 12 cm, die Tiefe jeder einzelnen Kammerhälfte 8,5 cm. Als Elektroden wurden zwei kreisförmige Platten mit einem Durchmesser von 4 cm verwendet. Ihre Abstände von der Kammermitte betrugen 7,5 cm. An der Metallplatte wurde eine dünne Uranfolie so befestigt, daß die entstehenden Kerntrümmer, die in

entgegengesetzter Richtung ausgeschleudert werden, ungestört in beide Kammerhälften fliegen konnten. Die von den schweren Teilchen erzeugten Ionen wurden durch elektrische Felder voneinander getrennt. Die Ionen eines Vorzeichens wurden auf den Elektroden niedergeschlagen. Sie bewirkten an diesen Spannungsänderungen, die mit Hilfe

von zwei gleichartig gebauten Röhrenelektrometern nach Ortner und Stetter¹⁾ getrennt verstärkt wurden. Der Ableitwiderstand am Gitter der ersten Röhre, einer unterheizten Triode, betrug wie bei unseren letzten Versuchen 10^9 Ohm. Die Zeitkonstante der zweiten und dritten Stufe betrug $5 \cdot 10^{-5}$ sec, die der vierten Stufe 10^{-3} sec. Für die zweite und dritte Stufe wurden Pentoden verwendet. Die letzte Röhre war eine Triode großer Steilheit. Als Nachweisinstrument diente ein Schleifenoszillograph der Firma Siemens & Halske. Die beiden Schleifen waren so eingestellt, daß sich die gleichzeitigen Ausschläge bei der Registrierung nicht überdecken konnten.

Infolge der kleinen Zeitkonstanten war auch bei starker γ -Strahlung aus dem Präparat die Unruhe des Untergrundes verhältnismäßig klein. Die von den einzelnen sekundären β -Strahlen herrührenden kleinen Impulse haben nämlich weniger Gelegenheit sich statistisch zu überlagern und so den Störhintergrund merklich zu verschlechtern. Die verwendeten kleinen Zeitkonstanten in der zweiten und dritten Stufe erforderten eine um mindestens 50- bis 100fache kleinere Aufladezeit der Ionen, sollte die Proportionalität zwischen erzeugter Ionenmenge und Spannungsänderung des Gitters der ersten Röhre gewahrt bleiben. Dies wurde dadurch erreicht, daß wir die Kammer mit hochgereinigtem Argon füllten. Argon zeigt wie alle anderen Edelgase, sowie Stickstoff und Wasserstoff, in ganz reinem Zustand Elektronenbeweglichkeit. Die Elektronen werden schon bei schwachen elektrischen Feldern sehr rasch von den positiven Ionen getrennt, ein Umstand, der ihre Wiedervereinigung mit den positiven Ladungsträgern auch bei hohen Ionendichten weitgehend verhindert. Die Reinigung des Argons mit Hilfe eines thermischen Kreislaufes wurde bereits in unseren früheren Abhandlungen genauer beschrieben²⁾. Bereits bei einer Kammer-spannung von 25 Volt war für die von den Uran- α -Strahlen erzeugte Ionisation Sättigung erreicht.

Bei Verwendung der kleinen Zeitkonstanten von 10^{-5} sec ist jedoch noch folgender Umstand zu beachten. Wohl ist die Aufladezeit der negativen Elektronen genügend klein, jedoch influenzieren die positiven Ionen, die um einige Zehnerpotenzen kleinere Beweglichkeiten aufweisen, auf die Gitterelektrode eine positive Ladung. Diese bewirkt, daß ein Teil der von den Elektronen herrührenden negativen Ladung kompensiert wird. Man muß daher bei Verwendung dieser kleinen Zeitkonstanten die Anordnung

¹⁾ G. Ortner und G. Stetter, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II a, 142, 471–508, 1933 (Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 431). — ²⁾ Vgl. Fußnote *) auf S. 696.

so treffen, daß nur ein möglichst kleiner Teil dieser Influenzladungen auf der Gitterelektrode wirksam ist (Verwendung einer möglichst tiefen Kammer und einer möglichst kleinen Elektrode). Wir haben uns durch Versuche, bei denen die Kammerspannung umgepolt war, überzeugt, daß bei der Messung der Energie der Kernbruchstücke höchstens ein Fehler von $\pm 3\%$ durch den Einfluß der positiven Influenzladung entstehen kann.

Mit Hilfe eines parallel ausgeblendetes Polonium- α -Strahlenbündels wurde die Proportionalität des Röhrenelektrometers geprüft. In eine mit einer dünnen Folie versehene Ionisationskammer wurden α -Strahlen mit verschiedenen, aber genau bekannten Restreichweiten hineingeschossen. Ausmessung der Ausschlagsgrößen und deren Zuordnung zu den entsprechenden Ionenmengen ergab vollkommen lineare Verstärkung der Apparatur.

Bei der Messung der schweren Kernbruchstücke wurden die in der zweiten und dritten Stufe des Röhrenelektrometers eingebauten Anodenpotentiometer so eingestellt, daß nur ein Teil der tatsächlichen Spannungsschwankungen, die an den Anodenwiderständen auftraten, weiter verstärkt wurde. Diese notwendige Verkleinerung der Empfindlichkeit konnte die Proportionalität des Verstärkers in keiner Weise beeinflussen.

Zur genauen Bestimmung der bei der Spaltung des Urankernes auftretenden großen Energien war eine besondere Eichung des Röhrenelektrometers erforderlich. Da bei der kleinen Empfindlichkeit des Verstärkers die zur Eichung verwendeten Uran- α -Strahlen zu kleine Ausschläge liefern würden, wurde eine veränderliche Kapazität parallel zum Gitter der ersten Verstärkerröhre eingeschaltet. Dadurch konnte das Verhältnis der Empfindlichkeiten des Verstärkers bei ein- und ausgeschalteter Zusatzkapazität durch Aufnehmen von Ausschlagsstatistiken der α -Teilchen genau bestimmt werden. Auch diese Art der Eichung wurde in unseren früheren Abhandlungen bereits genau beschrieben ¹⁾. Für die Versuche wurde die Empfindlichkeit so eingestellt, daß die Uran- α -Teilchen bei ausgeschalteter Zusatzkapazität noch sehr genau ausmeßbare Ausschläge erzeugten. Wurde die Zusatzkapazität eingeschaltet, so sank die Empfindlichkeit des Verstärkers um einen genau bekannten Faktor.

Die Kammerspannung betrug bei der Registrierung der schweren Teilchen 2700 Volt. Die Feldstärke war also rund hundertmal höher, als sie zur Erreichung der Sättigung der von den α -Strahlen erzeugten Ionisation notwendig war. Mit einer Ionisationskammer und einer homogenen, durch

¹⁾ Vgl. Fußnote *) auf S. 696.

Elektrolyse gewonnenen Uranschicht wurden bei der oben angegebenen und bei halb so großer Feldstärke Ausschlagstatistiken der schweren Kerntrümmer aufgenommen, welche dieselbe Verteilung und Größe der Energien der Kerntrümmer zeigten. Aus diesen Versuchen ist daher zu schließen, daß die Sättigung trotz der auftretenden hohen Ionendichte weitestgehend erreicht ist.

Die Neutronen stammten aus einer Radium-Beryllium-Quelle mit 800 mg Radium und Radiumemanations-Berylliumquellen, deren Anfangsaktivitäten durchschnittlich 500 mg Radiumäquivalent betrugen. Die geometrische Anordnung ist aus Fig. 2 zu ersehen. Zwischen der Ionisationskammer und den Neutronenquellen befanden sich 8 cm Blei. Kammer und Strahlungsquelle wurden vollständig in Paraffin eingeschlossen. Auf das Uran wirkten daher überwiegend langsame Neutronen ein.

3. Die Herstellung der dünnen Uranschichten.

Aus unseren früheren Versuchen ¹⁾ ging hervor, daß das Luftäquivalent der Uranschichten nur 0,3 mm betragen durfte, sollte die Abbremsung der schweren Kerntrümmer in der Schicht nicht störend wirken.

Es wurden zwei Methoden zur Herstellung dünnster Uranschichten verwendet, die beide zum Ziele führten. Zunächst wurde auf eine Acetylzellulose-Unterlage solange Gold kathodisch aufgestäubt, daß das Luftäquivalent der Goldschicht etwa 0,2 mm betrug. Auf diese durch die Acetylcellulose mechanisch noch ziemlich widerstandsfähige Goldschicht wurde Uranoxyd elektrolytisch niedergeschlagen. Es wurde dabei im wesentlichen dasselbe Verfahren benutzt, wie wir es bereits in unseren früheren Abhandlungen ausführlich beschrieben haben ¹⁾. Die Zuführung des elektrischen Stromes erfolgte durch eine dünne Metallfolie, die mit der Goldschicht leitend verbunden war. Als Gegenelektrode wurde ein Goldblech verwendet. Für die Elektrolyse wurde eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Uranyl-nitrat benutzt. Der Elektrolyt wurde durch Einbetten des Elektrolysegefäßes in ein erhitztes Wasserbad dauernd auf einer Temperatur von 30° C gehalten. Die abgeschiedene Uranschicht wurde mit einer dünnen Aluminiumfolie so abgedeckt, daß eine kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von 3 cm erhalten blieb. Die Aluminiumfolie diente zugleich auch der mechanischen Befestigung der Gold-Uran-Folie. Die Acetylcellulose wurde in einer Reihe von Acetonbädern aufgelöst. Auf diese Weise wurden Uran-Gold-Folien erhalten, die sehr dünn und homogen waren. Diese

¹⁾ Vgl. Fußnote ²⁾ auf S. 696.

Folien besaßen jedoch den Nachteil, daß eines der Kerntrümmer die Goldfolie durchsetzen mußte und dadurch eine zusätzliche, wenn auch kleine Absorption erlitt.

Die endgültig verwendeten Folien waren freitragende, sehr dünne Uranfolien, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt worden waren¹⁾. Auf eine Platinscheibe wurde eine verhältnismäßig dicke Schicht Uranoxyd elektrolytisch niedergeschlagen, von der auf eine Acetylcellulose-Unterlage Uran abgestäubt wurde. Die Spannungsdifferenz, die an den Elektroden der Kathodenzerstäubungsapparatur lag, betrug 1000 Volt, die Elektroden hatten einen Durchmesser von 6 cm, ihr Abstand voneinander betrug 4 cm. Als Füllgas wurde Argon verwendet, dessen Druck so eingestellt wurde, daß bei den angegebenen Versuchsbedingungen ein Strom von 2 bis 4 mA floß. Die fertiggestellten Uransichten wurden ähnlich wie die Uran-Goldschichten an einer dünnen Aluminiumfolie befestigt. Die kreisförmige Öffnung der Aluminiumfolie hatte einen Durchmesser von 4 cm. Nach Auflösen der Acetylcellulose wurde die Uranfolie sehr vorsichtig getrocknet.

Die zu den Versuchen verwendete Folie sandte halbseitig zwei α -Teilchen pro Sekunde bei einer Fläche von $12,5 \text{ cm}^2$ aus. Das Luftäquivalent der Folie errechnete sich aus einem Gewicht von $0,018 \text{ mg/cm}^2$ zu weniger als 0,05 mm. Trotz dieser geringen Dicke zeigte die Uranfolie infolge der Befestigung an der widerstandsfähigeren Aluminiumfolie eine verhältnismäßig große mechanische Festigkeit. Sie konnte deshalb ohne besondere Schwierigkeiten an der Metallscheibe, die sich in der Mitte der Kammer befand, befestigt werden.

4. Durchführung der Versuche.

Die Ausbeute betrug bei den uns zur Verfügung stehenden Neutronenquellen nur eine Kernspaltung in 5 Minuten, war also sehr klein. Die Versuchsdauer betrug ohne Unterbrechung 89 Stunden. Die Verstärkung blieb während dieser Zeit bei beiden Röhrenelektrometern dieselbe, wie durch Aufnahme von Ausschlagsstatistiken der Uran- α -Teilchen festgestellt werden konnte. Jede Röhre beider Verstärker wurde aus vier parallel geschalteten Akkumulatoren, von denen jeder 75 Amp.-Stunden lieferte, geheizt. Die Temperatur wurde während der Versuchsdauer konstant gehalten. Im ganzen wurden 407 Koinzidenzen gezählt, Einzelausschläge traten nicht auf. Die erhaltene Statistik ist in Fig. 8 wiedergegeben. Jeder Spaltung

¹⁾ Für die Herstellung dieser Folien sind wir Herrn Dr. Koller sehr zu Dank verpflichtet.

des Urankernes entsprechen in ihm zwei Größen, welche die kinetische Energie der beiden Kernbruchstücke wiedergeben. In der Figur treten zwei Teilchengruppen auf, die mit ungefähr gleichen Teilchenzahlen belegt sind. Bei den wenigen außerhalb der Gruppen liegenden Teilchen handelt es sich um verkürzte Strahlen. Sie können dadurch entstehen, daß sie unter ganz flachen Winkeln aus der Uranfolie austreten oder an den Rand des Folien-trägers anstoßen. Die Ausmessung der Ausschläge am Registrierstreifen erfolgte auf $\pm 0,1$ mm genau. Für die Statistiken wurden die Teilchen, die sich in ihrer Größe um weniger als 0,5 mm unterschieden, zusammengefaßt.

5. Versuchsergebnisse.

Aus der Ausschlagsstatistik (Fig. 3) lassen sich eine Reihe von Ergebnissen ableiten, die neue Erkenntnisse bezüglich der frei werdenden

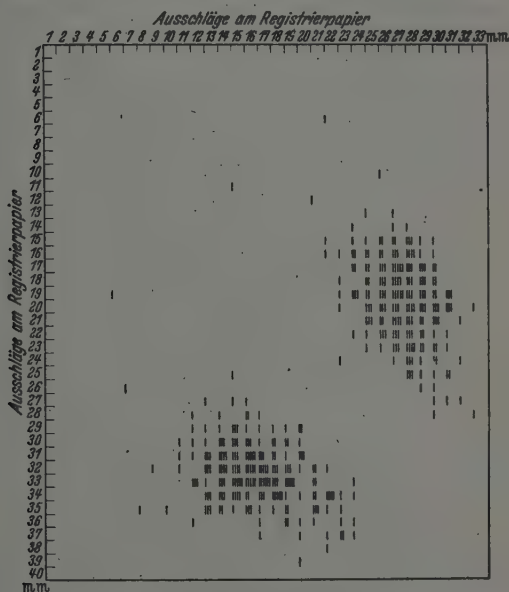


Fig. 3. Ausschlagsstatistik der bei den Spaltungsprozessen gleichzeitig ausgesandten Kernbruchstücke.

Energien und der entstehenden Massen bei der Uranspaltung liefern. Ordnet man die gemessenen Teilchen in einer zweidimensionalen Statistik an, so bekommt man die in Fig. 4 dargestellten Verhältnisse. Alle Ausschläge von

Teilchen, die in beiden Kammern registriert wurden, sind nach ihrer Größe eingetragen. Diese Statistik stimmt mit der von uns schon früher aufgenommenen (Fig. 1) weitgehend überein. Eine getrennte Darstellung der

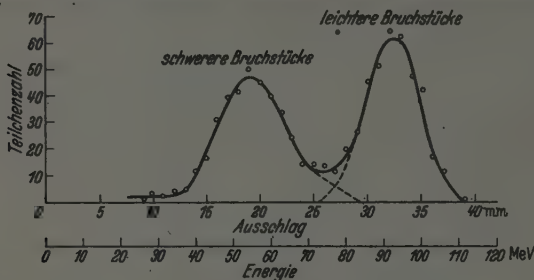


Fig. 4. Statistische Verteilung der Kerntrümmer.

Teilchen, die zu jeder Energiegruppe gehören, ist nun ohne weiteres möglich. Sie ist in Fig. 5 durchgeführt. Die Maxima wurden in der Figur willkürlich

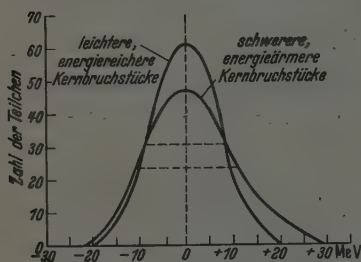


Fig. 5. Vergleich der Form der beiden Einzelgruppen. (Die beiden Maxima sind willkürlich übereinander gezeichnet.)

der beiden Einzelgruppen eingezeichnet. Man erkennt daraus, daß die energieärmsten leichteren Teilchen eine geringere kinetische Energie besitzen als die energiereichsten schwereren Kerne.

a) Die Größe der kinetischen Gesamtenergien. Zählt man die Summe der Energien der beiden gleichzeitig ausgeschleuderten Kerntrümmer zusammen, so erhält man die gesamte kinetische Energie der Kernbruchstücke (Fig. 6), die demnach innerhalb weiter Grenzen schwanken kann. Die häufigste Gesamtenergie hat einen Wert von 148 MeV, ist also keineswegs die energiereichste. Addiert man die beiden häufigsten Energiewerte der beiden Gruppen in Fig. 4, so erhält man ebenfalls

übereinander gezeichnet. Die Abszisse gibt die Streuung für jede der beiden Gruppen in MeV an. Die Gruppe der schwereren Kerntrümmer (energieärmere Gruppe) erscheint deutlich breiter und niedriger als die der leichteren Trümmer (energiereichere Gruppe). Die Halbwertsbreite beträgt für die Gruppe der leichteren Kerntrümmer 16,9 MeV, für die der schwereren 21,8 MeV. In Fig. 4 ist der Verlauf

148 MeV. Aus diesen Versuchen folgt die von uns schon früher angegebene Tatsache, daß die beiden Maxima einander zuzuordnen sind und den am häufigsten vorkommenden Kernprozessen entsprechen. Das Verhältnis der Energien der beiden Maxima ergibt sich zu 1,66. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den von uns bereits früher angegebenen Werten von 1,60¹⁾ und 1,68²⁾. Gegen die größeren Energien hin zeigt die Verteilungskurve der Gesamtenergie eine kleine Unsymmetrie. Die Halbwertsbreite beträgt 28 MeV.

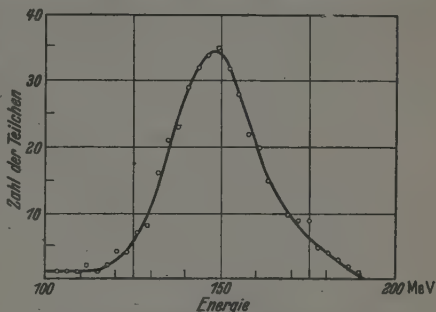


Fig. 6. Statistische Verteilung der Summe der kinetischen Energien beider Bruchstücke.

Es ist nun zu überlegen, ob diese große Streuung der Gesamtenergien auf kernphysikalische Ursachen zurückzuführen ist oder durch andere Effekte vorgetäuscht wird. Ein verschiedener Sättigungsgrad der von den ausgeschleuderten Kernbruchstücken erzeugten Ionisation konnte gemäß unseren angestellten Sättigungsversuchen keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Gesamtenergien ausüben.

Die ungleich große Absorption der Teilchen, die unter verschiedenen Winkeln aus der Uranfolie austraten, fiel gleichfalls wegen der geringen Dicke der verwendeten Folie nicht ins Gewicht.

Bei den α -Strahlen ist sichergestellt, daß sie trotz gleicher Energie verschiedene Gesamtionenmengen erzeugen³⁾. Dieser Effekt wird auch bei der Messung der Energien der schweren Kerntrümmer eine Veraschung verursachen. Die Streuung der Gesamtionenmenge und die Reichweiteschwankungen hängen bei α -Strahlen in der Weise zusammen, daß zu einer kleineren Reichweite auch eine kleinere Ionenmenge gehört. Es beträgt z. B. die maximale Schwankung der Ionenmengen homogener Polonium- α -Strahlen in Luft etwa ± 5000 Ionenpaare. Neuere Versuche, die von Stetter und E. Schachinger⁴⁾ ausgeführt wurden, zeigten, daß die Größe dieser Schwankungen wesentlich von dem Ionisationsgas abhängt. Mit zunehmender

¹⁾ Vgl. Fußnote ²⁾ auf S. 696. — ²⁾ Vgl. Fußnote ²⁾ auf S. 696. —

³⁾ W. Jentschke, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II a, **144**, 151, 1935 (Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 356); G. Stetter u. W. Jentschke, Phys. ZS. **36**, 441, 1935. — ⁴⁾ Noch nicht veröffentlicht.

der Ordnungszahl nimmt die Streuung der Ionenzahlen zu. So beträgt die maximale Schwankung bei Xenon etwa ± 13000 Ionen, also das 2,6fache gegenüber Luft. Messungen an Argon wurden noch nicht durchgeführt. Da es sich hierbei um statistische Erscheinungen handelt, so wird bei einer Vergrößerung der Energie um den Faktor α die Größe der Schwankung nur um den Faktor $\sqrt{\alpha}$ zunehmen. Im Gang befindliche Messungen mit α -Strahlen verschiedener Energie scheinen dies zu bestätigen. Unter dieser Voraussetzung würden in Argon die Ionenzahlen der schweren Kernbruchstücke von gleicher Anfangsenergie etwa um ein bis zwei Prozente schwanken. Ionenmengenmessungen an Kernbruchstücken in verschiedenen Gasen werden darüber näheren Aufschluß geben. Da auch die durch die Influenz der positiven Ionen (S. 699) hervorgerufene Streuung gering ist, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die großen Schwankungen der Gesamtenergie auf kernphysikalische Ursachen zurückzuführen sind.

b) *Die Massen der entstehenden Kernbruchstücke.* Bildet man das Verhältnis der beiden zu einem Spaltungsprozeß gehörenden Energien, so

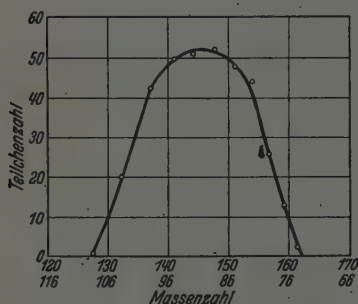


Fig. 7. Die Häufigkeit der Aufspaltungen in Abhängigkeit von den Massenzahlen.

bekommt man zugleich auch das Verhältnis der entstehenden Massen. Die entstehenden Massen der Kernbruchstücke verhalten sich ja umgekehrt wie die dazugehörigen Energien. Eine prinzipielle Unsicherheit in der Bestimmung der Massenverhältnisse entsteht jedoch durch die weggehenden Neutronen, die entweder im Augenblick der Spaltung weggeschleudert werden oder von den noch in Bewegung befindlichen Kernbruchstücken ab-

dampfen. Der dadurch bedingte Fehler liegt jedoch innerhalb der hier erreichten Genauigkeit, da im Mittel nur zwei Neutronen pro Kernzerfall ausgesendet werden. Fig. 7 gibt einen Überblick über die Häufigkeit der verschiedenen möglichen Massenaufspaltungen. Auf der Abszisse sind die entstehenden Massenzahlen, auf der Ordinate ihre Häufigkeiten aufgetragen. Dabei wurde bei der Berechnung der Kernmassen die Aussendung der Neutronen nicht berücksichtigt. Als Summe der beiden entstehenden Massen wurde daher der Wert 236 angenommen.

Die Massenzahlen können innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Nach diesen Ergebnissen weisen die leichteren Bruchstücke Massen auf,

die etwa zwischen 74 und 109, die schwereren dagegen solche, die zwischen 127 und 162 liegen.

Auf Grund bekannter β -Halbwertszeiten konnten von verschiedenen Autoren bisher folgende Massen mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden:

Schwerere Kerne: $^{127}_{52}\text{Te}$ $^{132}_{52}\text{Te}$ $^{136}_{56}\text{Te}$ $^{138}_{56}\text{Ba}$ $^{149}_{57}\text{La}$
 Leichtere Kerne: $^{85}_{35}\text{Br}$ $^{88}_{37}\text{Rb}$ $^{92}_{42}\text{Mo}$ oder $^{101}_{41}\text{Mo}$

Alle diese Massenwerte stehen auch mit unseren Ergebnissen im Einklang. Darüber hinaus liegen auch die Massen aller bisher chemisch identifizierten Elemente bei plausiblen Annahmen innerhalb der von uns gemessenen Bereiche. Weiters treten, wie übereinstimmend durch Hahn und Strassmann gezeigt wurde ¹⁾, keine symmetrischen Spaltungen auf. Die häufigsten Spaltungen gehören etwa zu den Massen 144 und 92; auch dies dürfte mit dem chemischen Befund im Einklang stehen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine weitgehende Übereinstimmung mit den chemischen Ergebnissen besteht. Es treten aber doch mit Sicherheit noch einige weitere Elemente, vor allem seltene Erden bei der Spaltung auf, die bisher wegen des schwierigen Nachweises chemisch noch nicht gefunden wurden. So müßten vor allem folgende teils inaktive, teils β -strahlende seltene Erden mit abnehmender Häufigkeit vorkommen: Praseodym, Neodym, Element 61, Samarium, Europium, Gadolinium. Außerdem müßten noch folgende leichtere Kerne vorhanden sein: Ruthenium, Rhodium, Palladium; vielleicht auch Selen. Die vorstehend angegebenen äußersten Grenzen können in Wirklichkeit etwas enger sein.

6. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Spaltung des Urankernes kann also in sehr verschiedener Weise vor sich gehen. Theoretische Überlegungen von Bohr und Wheeler ²⁾ sowie von Flüge und v. Droste ³⁾ führen auch zu diesen Ergebnissen. Im folgenden soll erörtert werden, wie sich die kinetische Energie der beiden Bruchstücke mit dem Massenverhältnis ändert, weiters wie weit bei gleichen Massenverhältnissen die Gesamtenergie schwanken kann. Ferner sollen die in Freiheit gesetzten Energien, die aus den Massendefekten der beteiligten Kerne berechnet wurden, mit den hier gemessenen kinetischen Energien der Kernbruchstücke verglichen werden.

Die bei der Spaltung entstehenden Kernbruchstücke besitzen einen zu großen Neutronenüberschuß und sind deshalb β -aktiv. Ihre Packungsanteile

¹⁾ O. Hahn u. F. Strassmann, Naturwiss. 28, 543, 1940. — ²⁾ N. Bohr u. J. A. Wheeler, Phys. Rev. 56, 426, 1939. — ³⁾ S. Flüge u. G. v. Droste, ZS. phys. Chem. (B) 42, 274, 1939.

können daher nur mit Hilfe theoretischer Interpolationsformeln aus den Massen der stabilen schweren Teilchen berechnet werden. Doch auch über die Packungsanteile dieser stabilen Elemente liegen in dem fraglichen Bereich nur dürftige experimentelle Daten vor. In Fig. 8 sind nach den Packungsanteilkurven von Dempster¹⁾, Graves²⁾ und Hahn, Flügge und Mattauch³⁾ die gesamten frei werdenden Energien eingetragen, die entstehen, wenn $^{236}_{92}\text{U}$ in verschiedene Massen aufspaltet. Die Massen werden dabei den betreffenden stabilen Elementen, also den Endprodukten

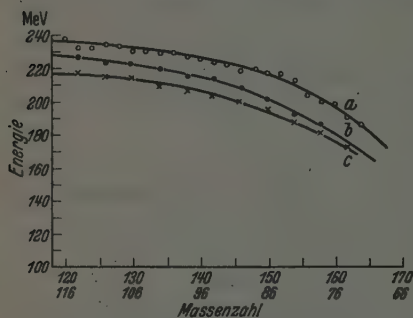


Fig. 8. Gesamte bei der Spaltung von $^{236}_{92}\text{U}$ frei werdende Energie (die β -Energien der entstehenden instabilen Elemente sind mitgerechnet, ebenso die bei der Anlagerung des Neutrons an den $^{235}_{92}\text{U}$ -Kern frei werdende Bindungsenergie.)

Kurve a nach der Packungsanteilkurve von O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch;
Kurve b nach der von A. J. Dempster;

Kurve c nach der von A. C. Graves.

des β -Zerfalls, zugeordnet. Die β -Energien der zunächst entstehenden instabilen Elemente sind also bei den frei werdenden Energien mitgerechnet. Zu den weiteren Berechnungen wurde von uns die Packungsanteilkurve von Dempster benutzt, um die Resultate mit denen von Bohr und Wheeler vergleichen zu können, welche die bei der Spaltung von $^{235}_{92}\text{U}$ frei werdenden Energien auf Grund der Kurve von Dempster bestimmten. Bei einem vorgegebenen Massenverhältnis können noch die Ordnungszahlen der

entstehenden Kernbruchstücke variieren, wobei nur ihre Summe 92 ergeben muß. Nach den von Bohr und Wheeler angegebenen Formeln läßt sich bei jedem Zerfallsprozeß die Summe der Energien abschätzen, die insgesamt auf β -Energie entfällt. Um die Frage nach den maximal möglichen kinetischen Energien der Kerntrümmer zu beantworten, wählt man zu jedem Massenverhältnis solche Ordnungszahlen, daß der auf die β -Strahlen entfallende Energiebetrag möglichst klein ist. Diese für jedes Massenverhältnis bestimmten minimalen β -Energien werden von der berechneten frei werdenden Gesamtenergie abgezogen. Man erhält die in Fig. 11 eingezeichnete Kurve a, die also die größtmöglichen Werte der kinetischen Energien der Kernbruchstücke angibt. Aus dem Verlauf der Kurve folgt,

¹⁾ A. J. Dempster, Phys. Rev. 53, 898, 1938. — ²⁾ A. C. Graves, ebenda 55, 863, 1939. — ³⁾ O. Hahn, S. Flügge u. J. Mattauch, Phys. ZS. 41, 1, 1940.

daß auch bei der Spaltung von $^{236}_{92}\text{U}$ den Kernbruchstücken die größten Energiebeträge dann zur Verfügung stehen, wenn beide Kerntrümmer gleich schwer sind.

Die Abhängigkeit der Größe der Gesamtenergien von den Massenverhältnissen gibt Fig. 9 wieder. Auffallend ist die große Streuung der Gesamtenergie bei einem bestimmten Massenverhältnis. Mittelt man über die zu einem Massenverhältnis gehörenden Gesamtenergien, so bekommt man den in der Figur eingezeichneten Verlauf. Die Gesamtenergien werden also durchschnittlich um so kleiner, je mehr sich die Massen der entstehenden Kernbruchstücke voneinander unterscheiden.

Fig. 10 zeigt die Abhängigkeit der Energien jeder der beiden gleichzeitig entstehenden Kernbruchstücke von der kinetischen Gesamtenergie. Dabei sind die Energien der entsprechenden Einzelteilchen so in Gruppen zusammengefaßt, daß sie sich insgesamt um weniger als $\pm 2,9$ MeV unterscheiden. Die eingezeichneten Kurven verbinden die Punkte, die durch Mittelwertbildung erhalten

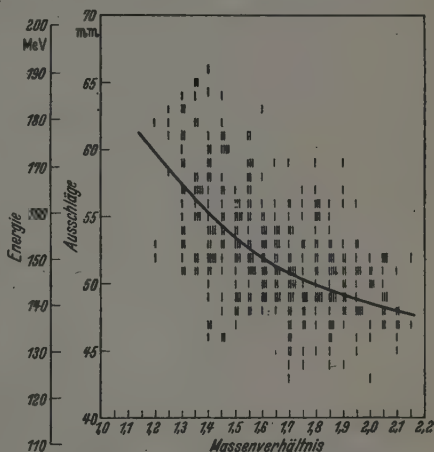


Fig. 9. Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Massenverhältnis. Die Kurve stellt die Mittelwerte der zu einem bestimmten Massenverhältnis gehörenden Gesamtenergien dar. Verkürzte Teilchen wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

werden. Aus dem Verlauf dieser Kurven folgt, daß sich durchschnittlich bei abnehmender Energie der leichteren Bruchstücke auch die Energie der schwereren Kerntrümmer verringert. In der in Fig. 4 wiedergegebenen Statistik sind also im Mittel den energiereichsten leichteren Teilchen die energiereichsten schwereren zuzuordnen. Man erhält offenbar gerade die umgekehrte Zuordnung, die man annehmen müßte, wenn die Gesamtenergie bei allen Spaltungsprozessen dieselbe wäre.

Im folgenden soll die Frage nach den größten Energien, die zu bestimmten Massenaufspaltungen gehören, näher erörtert werden. In Fig. 11 ist die abgeleitete Energiekurve für die größtmöglichen kinetischen Energien der Kernbruchstücke eingezeichnet. Die Werte der gemessenen größten

Energien (in der Fig. 11 mit Kreisen bezeichnet) liegen recht nahe dieser Kurve. Diese gute Übereinstimmung wäre an sich nicht zu erwarten, da in der Art der Ableitung der berechneten Kurve viele Unsicherheiten liegen. Man kann jedoch aus diesen Ergebnissen den Schluß ziehen, daß

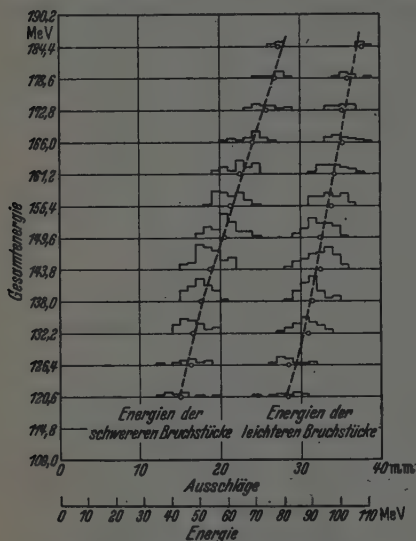


Fig. 10. Abhängigkeit der Energien beider Kernbruchstücke von ihrer Gesamtenergie. Die eingezeichneten Kurven verbinden die Punkte, die durch Mittelwertbildung erhalten werden.

nach verschiedenen Ordnungszahlen, weiters die verschiedenen Energiebeträge, die durch Neutronen- und γ -Emission verbraucht werden.

Eine Abschätzung der Energieverwaschung, die durch die Aufspaltung in verschiedene Ordnungszahlen bei festgehaltenem Massenverhältnis entsteht, kann mit Hilfe der von Bohr und Wheeler angegebenen Formeln vorgenommen werden. Läßt man die Ordnungszahlen bei ein und demselben Massenverhältnis nur solche Werte durchlaufen, daß in den Extremfällen das eine Mal das leichtere Bruchstück, das andere Mal das schwerere Bruchstück stabil ist, so entsteht dadurch eine Energieverwaschung, die bei den verschiedenen Massenverhältnissen Werte zwischen 30 und 50 MeV annimmt. Macht man die Annahme, daß jedes der entstehenden Bruchstücke mindestens einen β -Zerfall erleiden muß, so verringert sich diese Energieverwaschung auf etwa 20 bis 30 MeV. Da die mittlere Gesamtenergie, die zu

es Aufspaltungen gibt, bei denen die Kernbruchstücke annähernd die größtmöglichen kinetischen Energien erhalten. Diese Spaltungen kommen jedoch selten vor, wie die Statistik der Fig. 9 zeigt. Infolge der schwachen Neutronenquelle konnte insgesamt nur eine geringe Anzahl von Kernbruchstücken registriert werden. Es war daher nicht möglich, die obere Grenze der Energien für jedes Massenverhältnis genau zu bestimmen.

Als Ursachen für die großen Schwankungen der Gesamtenergie, die bei einem festgehaltenen Massenverhältnis auftreten, kommen in Betracht: die Aufspaltung

einem bestimmten Massenverhältnis gehört, um 20 bis 30 MeV kleiner ist als die entsprechende maximale (siehe Fig. 11), so müßten, falls für die auftretende Streuung die Aufspaltung nach verschiedenen Ordnungszahlen die Hauptursache darstellt, die meisten Zertrümmerungen des Urankernes so vor sich gehen, daß fast der ganze Neutronenüberschuß bei einem Bruchstück bleibt. Weitere quantitative Schlüsse sollen daran nicht geknüpft werden, da ja die Berechnungen der hier maßgebenden β -Energien der instabilen Elemente sehr unsicher sein dürften.

Zu der eben besprochenen Energieverwaschung kommt noch die Streuung dazu, die durch die ausgeschleuderten Neutronen bedingt ist. Die Bindungsenergien und kinetischen Energien der Neutronen werden ja nicht mitgemessen. Die Neutronen werden entweder im Augenblick der

Spaltung weggeschleudert oder dampfen von den noch in Bewegung befindlichen Kernbruchstücken ab. Im letztgenannten Falle besteht ein Zusammenhang mit der Aufspaltung in verschiedene Ordnungszahlen. Je größer der Neutronenüberschuß des entstehenden Kernbruchstückes ist, um so kleiner werden die Bindungsenergien der Neutronen sein, um so leichter werden also Neutronen abdampfen.

Bei der Frage, in welche Massen der Urankern aufspaltet, ist nicht in erster Linie die Größe der frei werdenden Gesamtenergien maßgebend. Eine Aufspaltung in gleiche Massen kommt ja gar nicht vor, obwohl dieser Prozeß die größte Energietönung hätte.

7. Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer sehr dünnen frei tragenden Uranfolie konnte die kinetische Energie beider Kernbruchstücke, die bei der Spaltung des Urans durch vorwiegend thermische Neutronen auftreten, gleichzeitig gemessen werden. Zum Nachweis fanden zwei gleichartig gebaute Röhrenelektrometer Verwendung.

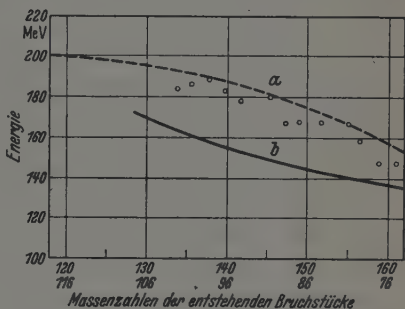


Fig. 11. a) Die größtmöglichen kinetischen Energien der Kernbruchstücke bei verschiedenen Massenaufspaltungen (gerechnet). Die gemessenen größten Gesamtenergien der Kerntrümmer sind mit \circ bezeichnet. b) Mittelwerte der zu bestimmten Massenaufspaltungen gehörenden Gesamtenergien (gemessen).

Es ergab sich, daß die gesamte bei einer Kernspaltung auf die beiden Bruchstücke übertragene Energie im Mittel 148 MeV beträgt. Doch können auch Energien zwischen 120 und 190 MeV auftreten. Aus dem Verhältnis der gemessenen Energien beider Kerntrümmer konnte auf die entstehenden Massen geschlossen werden. Es ergibt sich unter anderem die Tatsache, daß eine Aufspaltung in zwei gleich schwere Teile nicht vorkommt. Die Massen der entstehenden schweren Bruchstücke schwanken etwa zwischen 127 und 162, die der leichteren zwischen 109 und 174. Nach diesen Versuchen mußten daher bei den schwereren Bruchstücken neben den bisher gefundenen Elementen noch folgende teils inaktive, teils β -strahlende seltene Erden mit abnehmender Häufigkeit vorkommen: Praseodym, Neodym, Element 61, Samarium, Europium, Gadolinium; von den stabilen leichteren Kernen: Ruthenium, Rhodium, Palladium, vielleicht Selen. Die Gesamtenergie hängt von den Massenverhältnissen in der Weise ab, daß im Mittel die Gesamtenergie abnimmt, je mehr sich die entstehenden Kerntrümmer in ihren Massen unterscheiden. Die für jedes Massenverhältnis gemessenen Maximalenergien stimmen mit den aus theoretischen Überlegungen hergeleiteten Werten überein. Für ein und dasselbe Massenverhältnis kann jedoch die Gesamtenergie in ziemlich weiten Grenzen schwanken.

Herrn Prof. Dr. G. Stetter danken wir für zahlreiche fördernde Diskussionen. Herrn Dr. K. Lintner danken wir für seine wertvolle Mithilfe bei den Versuchen.

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität Wien und Institut für Radiumforschung, im August 1940.

Berechnung der Energie des (4s, 5s)-Triplett-S-Zustandes des Ca-Atoms.

Von Gy. Péter in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juni 1942.)

Mit Hilfe der von P. Gombás ausgearbeiteten Methode wird die Eigenfunktion und die Energie des (4s, 5s)-Triplett-S-Zustandes des Ca-Atoms berechnet. Die Polarisation des Atomrumpfes und der Austauschereffekt der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen bleiben unberücksichtigt. Der berechnete Wert von 13,38 e-Volt befindet sich mit dem empirischen Wert von 14,00 e-Volt in guter Übereinstimmung. Empirische oder halbempirische Konstanten werden nicht benutzt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Energie und Eigenfunktion des (4s, 5s)-Triplett-S-Zustandes nach einer von P. Gombás ausgearbeiteten Variationsmethode¹⁾ zu berechnen. Das Wesentliche dieser Methode besteht darin, daß das Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände dadurch in Betracht gezogen wird, daß man neben dem elektrostatischen Potential des Rumpfes χ noch ein Zusatzpotential φ_i berücksichtigt. Es wirkt also auf das i -te Valenzelektron das modifizierte Potential

$$V(r_i) = \chi(r_i) + \varphi_i(r_i). \quad (1)$$

Für s-Zustände des Valenzelektrons wird

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i &= -\kappa [\Delta \chi(r_i)]^{2/3}, \\ \kappa &= \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \varepsilon^{1/3} a_H, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wo r_i die Entfernung des i -ten Valenzelektrons vom Kern, Δ den Laplace'schen Operator, ε die positive Elementarladung und a_H den ersten H-Radius bezeichnet. Bezüglich weiterer Einzelheiten des Verfahrens verweisen wir auf die Originalarbeit²⁾.

Das elektrostatische Potential des Ca^{++} -Ions, $\chi(r_i)$, kann man aus den Hartreeschen Tabellen³⁾ entnehmen. Das Zusatzpotential φ_i kann man ebenfalls aus diesen Tabellen berechnen. Da man für das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Rumpfes $\chi - \frac{2\varepsilon}{r}$ und für φ_i aus den

¹⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941. — ²⁾ P. Gombás, l. c. —

³⁾ D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A), 164, 167, 1938.

Hartreeschen Tabellen nur numerische Werte erhält, hat man zur Durchführung der Variationsrechnung die Summe dieser Potentiale, also

$$\chi - \frac{2}{r} \varepsilon - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}, \quad (3)$$

durch einen analytischen Ausdruck zu approximieren. Und zwar gebrauchen wir denselben Näherungsausdruck, den Gombás in einer früheren Arbeit ¹⁾ angibt, nämlich:

$$h(r_i) = -42,282 \frac{\varepsilon}{a_H^3} r_i^3 e^{-\frac{3r_i}{a_H}}. \quad (4)$$

Wir haben nun mit $V(r_i)$ — in welchem wir (3) durch (4) ersetzen — den Schrödingerschen Energieausdruck

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int \psi^* (\Delta_1 + \Delta_2) \psi d\tau - \int \psi^* [V(r_1) + V(r_2)] \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} \psi d\tau \quad (5)$$

zu bilden, wo $d\tau$ das Volumenelement des Konfigurationsraumes und r_{12} den Abstand der beiden Valenzelektronen voneinander bezeichnet; ψ ist die auf 1 normierte Eigenfunktion der Valenzelektronen. Dieser Ausdruck ist analog zu demjenigen Energieausdruck, von dem Gombás in I bei der Berechnung der Energie des Singulett-S-Grundtermes des Ca-Atoms ausgeht. Unsere Rechnungen verlaufen auch weitgehend parallel zu I, sind aber wesentlich komplizierter.

Im Triplett-S-Grundzustand ist das eine Valenzelektron in einem 4s- und das andere in einem 5s-Quantenzustand und wir haben in erster Näherung für ψ folgenden Ausdruck zu setzen:

$$\psi = A [\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_1(r_2) \psi_2(r_1)], \quad (6)$$

wo ψ_1 und ψ_2 die Eigenfunktionen der 4s- bzw. 5s-Quantenzustände sind und A einen Normierungsfaktor bezeichnet. Diese in den Koordinaten antisymmetrische Eigenfunktion genügt zugleich der Forderung, daß sie zu der Eigenfunktion des tiefer liegenden Singulett-Grundtermes des Ca-Atoms, welche in den Koordinaten symmetrisch ist, orthogonal ist. Für ψ_1 und ψ_2 wurde folgender Ansatz gemacht:

$$\psi_i(r) = r^a e^{-\lambda_i r} \quad \left. \begin{array}{l} \\ (i = 1, 2), \end{array} \right\} \quad (7)$$

¹⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. 116, 184, 1940, im folgenden als I zitiert.

wo n und λ_i Variationsparameter bezeichnen. Es wurde also in ψ_1 und ψ_2 für r derselbe Exponent n angesetzt, was bei den Rechnungen eine große Vereinfachung bedeutet und auf Grund einiger Rechnungen von Kozma und Kónya¹⁾ berechtigt ist.

Nach Einsetzen von (7) bzw. (6) in (5) erhält man E als Funktion von n , λ_1 und λ_2 und hat diejenigen Parameterwerte n , λ_1 , λ_2 zu bestimmen, für welche $E(n, \lambda_1, \lambda_2)$ ein Minimum aufweist. Die ziemlich weitläufigen Rechnungen, welche große Analogie mit I aufweisen und mit diesen weitgehend parallel laufen, geben wir hier nicht an und beschränken uns auf die Resultate. Wir erhielten

$$n = 2, \quad \lambda_1 = 0,98 \frac{1}{a_H}, \quad \lambda_2 = 0,87 \frac{1}{a_H}, \quad (8)$$

$$E_{\min} = -0,4891 \frac{e^2}{a_H} = -18,25 \text{ e-Volt.} \quad (9)$$

In zweiter Näherung wird man für ψ zweckmäßigerweise folgenden Ansatz machen:

$$\psi = A [\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_1(r_2) \psi_2(r_1)] (1 + cr_{12}), \quad (10)$$

wo c einen weiteren Variationsparameter bezeichnet. Für n wurde der in erster Näherung gefundene Wert 2 beibehalten, es wurden hier also nurmehr λ_1 , λ_2 und c als frei verfügbare Parameter betrachtet.

Auf diese Weise ergab sich aus der Minimumsforderung für E

$$n = 2, \quad \lambda_1 = 0,95 \frac{1}{a_H}, \quad \lambda_2 = 0,45 \frac{1}{a_H}, \quad c = 0,395 \frac{1}{a_H}, \quad (11)$$

$$E_{\min} = 0,4940 \frac{e^2}{a_H} = -18,88 \text{ e-Volt.} \quad (12)$$

Der empirische Energiewert beträgt $-14,00$ e-Volt, der durch die zweite Näherung (12) bis auf 4,4% erreicht wird.

Die zweite Näherung, welche die gegenseitige polarisierende Wirkung der Valenzelektronen berücksichtigt, verbessert den Wert der Energie nur um rund 1%. Dies ist eine Folge dessen, daß sich die Valenzelektronen im Mittel relativ weit voneinander aufhalten und demzufolge die gegenseitige Polarisation klein wird. Der Betrag von (12) ist um 0,62 e-Volt kleiner als der empirische Wert. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, daß wir in unseren Rechnungen die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen als unabhängig betrachtet haben, wir haben also den Austausch effekt

¹⁾ Kozma u. A. Kónya, ZS. f. Phys. 118, 153, 1941.

zwischen den Valenzelektronen und den Rumpfelektronen und die Polarisierung des Rumpfes durch die Valenzelektronen vernachlässigt.

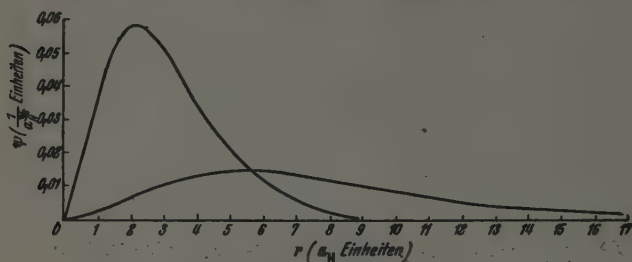


Fig. 1. Die normierten Eigenfunktionen der $4s$ - und $5s$ -Zustände für Ca (in erster Näherung) als Funktionen von r .

Die Parameterwerte (8) und (11) geben die Eigenfunktion in erster bzw. zweiter Näherung. Für die erste Näherung sind die auf 1 normierten Eigenfunktionen der $4s$ - und $5s$ -Zustände in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Herrn Prof. Dr. R. Ortway danke ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit. Herrn Prof. Dr. P. Gombás in Kolozsvár möchte ich meinen besten Dank für seine Hilfe und wertvollen Ratschläge aussprechen.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Juni 1942.

Autorenregister.

- Ardenne, M. von, Schiebold, E., u. Günther, F. Feinstrahl-Elektronenbeugung im Universal-Elektronenmikroskop. (Arbeitsweise und Ergebnisse.) S. 352.
- Ariyama, Kanetaka. Zur Theorie der Supraleitung. S. 174.
- Artmann, Kurt. Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil III: Übergang zu kontinuierlichem Potentialverlauf. S. 49.
- Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil IV. Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Teilchen. S. 137.
- Zur Theorie der anomalen Reflexion von optischen Strichgittern. S. 529.
- Björnsthål, Yngve. Thermische Effekte bei Strömungsdoppelbrechung. (Über die obere Grenze der maximal meßbaren Strömungsdoppelbrechung.) S. 246.
- Boersch, H. Berechnung von Debye-Scherrer-Diagrammen kleinster Kristalle nach der Gasinterferenzmethode. S. 154.
- Borries, Bodo v. Über die Intensitätsverhältnisse am Übermikroskop. III. Mitteilung: Eignung und Empfindlichkeitsgrenzen photographischer Platten für übermikroskopische Aufnahmen. S. 498.
- Bothe, W. Die Diffusion von einer Punktquelle aus. (Nachtrag zu der Arbeit „Einige Diffusionsprobleme“.) S. 493.
- und Gentner, W. Die Energiegrenze der Spaltungsneutronen aus Uran. S. 568.
- Dosse, J., und Müller, H. O. Zum Auflösungsvermögen der Emissionsmikroskope. S. 415.
- Fetz, H. Über die Kathodenzerstäubung bei schieferm Aufprall der Ionen. S. 590.
- Finkelnburg, W., und Schluge, H. Die spektrale Energieverteilung der Strahlung der Hochstromkohlebögen. (Untersuchungen über Hochstromkohlebögen. VI.) S. 206; Berichtigung. S. 527.
- Fuchs, J. Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter. S. 136.
- Fujioka, Yoshio. Molekülspektren des D₂-Wasserstoffs im ultravioletten Gebiet und Isotopeffekt des D₂-Normalzustandes. S. 182.
- Gentner, W. s. Bothe, W.
- Gombás, Paul. Zur Berechnung von Atomtermen. S. 318.
- Günther, F. s. Ardenne, M. von.
- Güntherschulze, A. Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung. II. Die Bestimmung des Randfaktors. III. Die unvollständige Bedeckung der Kathode der anoma-

- len Glimmentladung. IV. Die Ausbreitung der primär verdampften Teilchen. S. 79.
- Güntherschulzè, A. u. Tollmien, W. „Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung.“ V. Die Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. S. 685.
- Havlíček, F. J. Zum Verhalten des spezifischen Volumens von Gasen und Flüssigkeiten. S. 677.
- Hellwege, K.-H. Zur Ausmessung atomarer Strahlungsfelder in Kristallen. S. 325.
- Hendus, H. Die Struktur des explosiven Antimons und des glasigen Selens. S. 265.
- Hinderer, H. Experimentelle Untersuchungen über das Auflösungsvermögen von Leuchtschirmen. S. 397.
- Hintenberger, H. Über die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids. S. 1.
- Hoffmann, Arnulf. Die Bestimmung der Lebensdauer metastabiler Anregungszustände des Neons aus Reststrommessungen in Glimmentladungen. S. 223.
- G. Über den Nachweis von Kernzertrümmerungen der kosmischen Strahlung mit der Ionisationskammer. S. 35.
- Ikawa, M. s. Nishina, Y.
- Iskraut, Richard. Bemerkungen zum Energie-Impuls-Tensor der Feldtheorie der Materie. S. 659.
- Itoh, Junkichi s. Kikuchi, Seishi.
- Jentschke, Willibald, und Prankl, Friedrich. Energien und Massen der Urankernbruchstücke bei Bestrahlung mit vorwiegend thermischen Neutronen. S. 696.
- Kerkhof, Frank. Eine Gegentaktschaltung für Gleichspannungsverstärkung. S. 43.
- Kikuchi, Seishi, Watase, Yuzuru, und Itoh, Junkichi. Über die Winkelabhängigkeit der zwei γ -Quanten, die von einem Atomkern kaskadenweise ausgestrahlt werden. S. 185.
- Kimura, K. s. Nishina, Y.
- Koyenuma, Nobutsugu. Über die Verdoppelung des Zellkerns bzw. Gens und die gesamte Genzahl im Kern bzw. Chromosom. S. 522.
- Marth, A. Raum, Zeit und Naturgesetze. S. 100.
- Maurer, W., und Ramm, W. Untersuchung über das „19-Minuten“-Isotop von Molybdän und das daraus entstehende Isotop von Element 43. S. 334.
- — Künstlich radioaktive Isotope bei Blei und seinen Nachbar-elementen unter Verwendung von Uran- und Thorblei. S. 602.
- Mizushima, San-ichiro, und Morino, Yonezo. Über die innermolekulare Drehbarkeit bei einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung. S. 188.
- Möglich, F., und Rompe, R. Über den Einfluß der Wärmedehnung auf das Absorptionsspektrum von Isolatoren. S. 472.
- Mohr, Ernst. Bemerkungen zu der Arbeit von E. Fues: „Gibt es Wirbelreibung?“ S. 575.
- Morino, Yonezo s. Mizushima, San-ichiro.
- Müller, H. O. s. Dosse, J.
- Neugebauer, Th. Über die Lichtzerstreuung und die Kerr-Konstante von kugelsymmetrischen Molekülen. S. 114.
- Der absolute Diamagnetismus der Supraleiter. S. 581.
- Nishina, Y., Kimura, K., Yasaki, T., und Ikawa, M. Einige Spaltprodukte aus der Bestrahlung des Urans mit schnellen Neutronen. S. 195.
- Novobatzky, K. F. Lichtbeugung an schwarzen Schirmen. S. 102.

- Petér, Gy. Berechnung der Energie des ($4s, 5s$)-Triplett-S-Zustandes des Ca-Atoms. S. 713.
- Prankl, Friedrich s. Jentschke, Willibald.
- Ramm, W. s. Maurer, W.
- Reichenbächer, Ernst. Die Erzeugung des Schwerefeldes. S. 630.
- Richter, G. Zur Geschwindigkeitsverteilung der Feldelektronen. S. 406.
- Rompe, R. s. Möglich, F.
— s. Weizel, W.
- Schiebold, E. s. Ardenne, M. von.
- Schluge, H. s. Finkelnburg, W.
- Schnackenberg, H. s. Suhrmann, R.
- Schön, Michael. Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore. S. 463.
- Schulz, P. Zur kontinuierlichen Strahlung der Quecksilber-Hochdrucksäule. S. 167.
— s. Weizel, W.
- Seeliger, R. Zur Theorie der Kathodenzerstäubung. S. 482.
- Seemann, H. Die Regelflächen der Raumgitterinterferenzen und ihre wichtigsten ebenen Schnitten als Einkristalldiagrammkurven. S. 374.
- Stranski, I. N. Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst. S. 22.
- Suhrmann, R., und Schnackenberg, H. Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand. S. 287.
- Tollmien, W. s. Güntherschulze, A.
- Urban, P. Über die Streuung von schnellen Elektronen an Kernen. S. 67.
- Watase, Yuzuru s. Kikuchi, Seishi.
- Weizel, W., Rompe, R., und Schulz, P. Zur Theorie der nichtstationären Entladungen. II. Die Lichtemission eines modulierten Hochdruckbogens. S. 237.
— — Zur Brennfleckbildung beim Lichtbogen. S. 366.
- Wendt, Georg. Fehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels durch einfachsymmetrische Ablenkorgane. S. 423.
- Westphal, Wilhelm H. Zur Definition der magnetischen Größen. S. 164.
- Yasaki, T. s. Nishina, Y.
- Yukawa, H. Bemerkungen über die Natur des Mesotrons. S. 201.

Se einfach



wird der **Stabilisator** angewendet:

Der trägheitslose Spannungsregler
und Spannungsteiler

Beschreibungen
kostenlos

STABILOVOLT GMBH

BERLIN W 35 LUTZOWSTR. 96



Maßstäbe

auf Glas u. jedem anderen Material
in größter Präzision

**Okularmikrometer, Objekt-
mikrometer, Stufenmikrometer,
Beugungsgitter, Strichplatten
für Fernrohre, Fadenkreuze,
Distanzkreuze**

Über 30jährige Erfahrung in der Herstellung
von Spezialteilungen nach jeder Angabe

Albert Saß

Berlin-Steglitz

Filandastraße 32 - Fernsprecher 72 48 30

**Promovierte Physiker und Diplom-
ingenieure** der Fachrichtung Elektronen-
röhren und Hochfrequenztechnik für sofort
oder später zur Mitarbeit an Forschungs- und
Entwicklungsaufgaben gesucht. Für die aus-
gesprochenen Posten kommen sowohl an
selbständige Arbeit gewohnte als auch jüngere
Herren in Frage. Bewerbungen mit Angabe der
bisherigen Tätigkeit, des Hauptinteressenge-
bietes und der Gehaltsansprüche sind zu
richten an **Studiengesellschaft für Elek-
tronengeräte m. b. H., Hamburg-
Stellingen, Vogt-Kölln-Straße 30.**

Für die Leitung eines Teilbetriebes auf dem Gebiet
der physikalischen Gastrennung und der Gaskrom-
pression suchen wir promovierten **Physiker** mit
soliden Kenntnissen in Dauerstellung. Ausführliche
Angebote mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften, Licht-
bild, sowie Angabe des frühesten Eintrittstages sind
zu richten unter dem Zeichen B 020 an die Midag,
Mitteldeutsch. Anz.-Ges., Leipzig C-1.

Zur Zeit ist Anzeigen-

Preisliste Nr. 3 gültig

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Physikalisch-optische Instrumente

**Spiegel-Doppel-Monochromatoren mit Quarz-, Steinsalz- und
Flintprismen.**

Monochromatoren für das sichtbare, ultraviolette und ultrarote Gebiet.
Spektral-Apparate, Spektrometer, Spektrographen mit Glas-, Quarz-
und Fluorit-Optik.

Röntgen-Spektrographen und Röhren nach Professor M. Siegbahn.
Linsen und Prismen aus Glas, Quarz, Quarzglas, Fluorit usw.

GEIGER-MÜLLER

**ZÄHL-
ROHRE**

*Original-Pressler nach Zeiller
Normalisierte Typen
für Strahlenforschung*

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 5/1938

OTTO PRESSLER · LEIPZIG C 1

1.3.287

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 811 476

